Министерство высшего и среднего специального образования РСФСР

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ имени М. И. КАЛИНИНА

А. Г. МОРАЧЕВСКИЙ

ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ И ТВЕРДЫХ ФАЗ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Учебное пособие

ЛЕНИНГРАД 1983

УДК 536.7

Морачевский А. Г. Термодинамика фазовых равновесий и твердых фаз в металлических системах. Учебное пособие. — Л., изд. ЛПИ, 1983, 84 с.

В учебном пособии изложены общие вопросы термодинамики фазовых диаграмм двухкомпонентных систем: термодинамический вывод основных типов диаграмм состояния, расчет элементов фазовых диаграмм на основании термодинамических данных, определение термодинамических характеристик сплавов на основании диаграмм состояния. Рассмотрены методы экспериментального исследования твердых сплавов, обсуждаются термодинамические свойства интерметаллических соединений, твердых растворов внедрения и замещения.

Учебное пособие по курсу «Термодинамика сплавов» предназначено для студентов специальности «Физико-химические исследования металлургических процессов» и служит продолжением пособия «Термодинамика жидких сплавов» (Л., ЛПИ, 1981).

Ил. 46, табл. 5, библиогр. — 11 назв.

Рецензенты: кафедра физической химии ЛЭТИ имени В. И. Ульянова (Ленина); проф. А. Л. Ротинян.

Св. темплан 1983 г., поз. 1695.

Андрей Георгиевич Морачевский

Термодинамика фазовых равновесий и твердых фаз в металлических системах

Учебное пособие

Редактор *Н. В. Бакк*

Технический редактор *А. И. Колодяжная*

Корректоры *М. Н. Стремилова, Т. И. Харитонова*

Сдано в набор 08.09.83. Подписано к печати 16.12.83. М-42817. Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 3. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 5,25. Уч.-изд. л. 5. Тираж 1000. Заказ 701. Цена 20 коп.
Издание ЛПИ им. М. И. Калинина. 195251, Ленинград, Политехническая, 29.

Лаборатория полиграфических машин ЛПИ им. М. И. Калинина. 195251, Ленинград, Политехническая ул., 29.

Глава 1

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ

§ 1. Равновесия в однокомпонентных системах

Простое вещество, составляющее однокомпонентную систему, может иметь три агрегатных состояния — твердое, жидкое и газообразное. Это не значит, что число фаз в принципе не может быть больше трех. Твердое состояние может включать различные кристаллические модификации, каждая из которых представляет собой самостоятельную фазу.

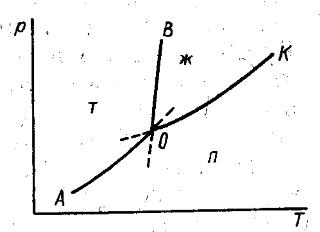


Рис. 1. Кривые фазовых равновесий в однокомпонентной системе

Для однокомпонентной системы энергия Гиббса есть функция только давления и температуры: $G = f(p, T)$. Для двухфазного равновесия, например, в точке плавления $G^{т} = G^{ж}$. В свою очередь, $G^{т} = f_1(p, T)$ и $G^{ж} = f_2(p, T)$. Совместное решение этих уравнений приводит к выражению $\varphi(p, T) = 0$. В координатах $G-T-p$ уравнения для $G^{т}$ и $G^{ж}$ представляют собой поверхности. Линия пересечения этих поверхностей дает кривую фазового равновесия, в данном случае плавления. Положение этой линии в координатах $p-T$ передается уравнением $p = f(T)$ и на рис. 1 представлено кривой OB. Точка O отвечает пересечению трех поверхностей ($G^{т} = G^{ж} = G^{г}$).

Основными элементами изображенной на рис. 1 $p-T$ диаграммы являются:

моновариантные линии двухфазных равновесий AO, OB, OK;

нонвариантная точка пересечения трех двухфазных линий (точка O);

критическая нонвариантная точка K;

поля существования твердой (т), жидкой (ж) и парообразной (п) фаз.

Моновариантные двухфазные равновесия описываются уравнениями вида

$$(V^{II} - V^{I})dp = (S^{II} - S^{I})dT$$

или

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H^{\text{ф п}}}{T\Delta V}.$$

Здесь V^{II}, V^{I}, S^{II} и S^{I} — мольные объемы и энтропии сосуществующих фаз; $\Delta H^{\text{ф п}}$ — теплота фазового превращения. Наклон линий *AO*, *OB* и *OK*, то есть знак производной dp/dT, определяется соотношением объемов равновесных фаз, так как энтропии и теплоты фазовых переходов всегда положительны.

Линия сублимации (возгонки) *AO* начинается в точке, где $p = 0$ и $T = 0$, имеет положительный наклон, $dp/dT > 0$, так как мольный объем пара значительно превышает мольный объем твердого вещества, и заканчивается в точке *O*.

Линия испарения *OK* начинается в нонвариантной точке *O* и заканчивается в критической точке *K*, где парообразная и жидкая фазы становятся идентичными. Критическая точка соответствует такой температуре, при которой мольные объемы жидкости и пара становятся одинаковыми. Критические температура $T^{\text{кр}}$, давление $p^{\text{кр}}$ и объем $V^{\text{кр}}$, отвечающие точке *K*, являются физическими константами вещества. При температуре $T > T^{\text{кр}}$ вещество не может быть сконденсировано ни при каких давлениях.

Наклон линии *OK* положителен, $\Delta V > 0$, $\Delta H^{\text{исп}} > 0$. Мольную теплоту сублимации можно представить как сумму мольных теплот плавления и испарения. Изменения объема при испарении и сублимации примерно одинаковы. Следовательно,

$$(dp/dT)_{\text{субл}} > (dp/dT)_{\text{исп}}.$$

При сопоставимых температурах кривые возгонки идут более круто, чем кривые испарения. Угловой коэффициент линии сублимации больше, чем угловой коэффициент линии испарения.

Линия *OB* описывает зависимость температуры плавления от давления. Перевод вещества из твердого состояния в жидкое требует затраты теплоты $\Delta H^{\text{пл}} > 0$. Характер зависимости температуры плавления от давления определяется соотношением мольных объемов $\Delta V = V^{\text{ж}} - V^{\text{т}}$. Для подавляющего большинства веществ такой переход сопровождается увеличением объема $(dp/dT)_{\text{пл}} > 0$. С увеличением давления температура плавления повышается. Повышение

это для металлов невелико, для олова, например, для изменения температуры плавления на один градус необходимо изменить давление на $304 \cdot 10^5$ Па. В некоторых случаях (вода, Ge, Si, Ga, Bi, ряд полупроводниковых соединений $A^{III}B^{V}$) мольный объем жидкой фазы меньше, чем твердой, $\Delta V < 0$, температура плавления понижается с ростом давления.

Моновариантные линии двухфазных равновесий *AO*, *OB*, *OK* пересекаются в нонвариантной (тройной) точке, где в равновесии существуют три фазы. Продолжение моновариантных линий за тройную точку соответствует метастабильным равновесиям (см. рис. 1). Энергия Гиббса таких состояний больше равновесного значения, что приводит к самопроизвольному исчезновению метастабильной фазы.

Рассмотрим зависимость энергии Гиббса от давления и температуры. Как известно,

$$dG = (\partial G/\partial p)_T dp + (\partial G/\partial T)_p dT.$$

С другой стороны,

$$dG = Vdp - SdT.$$

Отсюда

$$(\partial G/\partial p)_T = V, \quad (\partial G/\partial T)_p = -S.$$

Поскольку объем имеет всегда положительное значение, энергия Гиббса при постоянной температуре должна увеличиваться с ростом давления. В свою очередь,

$$(\partial^2 G/\partial p^2)_T = (\partial V/\partial p)_T.$$

Объем всегда уменьшается с ростом давления и, следовательно, $(\partial^2 G/\partial p^2) < 0$. Таким образом, кривая, выражающая зависимость $G = f(p)$, обращена вогнутостью к оси абсцисс (рис. 2, *а*).

Энтропия (но не ее изменение) всегда положительна. Поэтому с возрастанием температуры энергия Гиббса уменьшается. В свою очередь,

$$(\partial^2 G/\partial T^2)_p = -(\partial S/\partial T)_p.$$

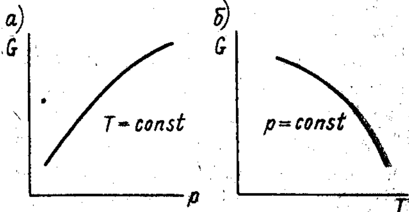


Рис. 2. Зависимость энергии Гиббса от давления (*а*) и от температуры (*б*)

При нагревании энтропия системы всегда возрастает. Следовательно,

$$(\partial G/\partial T)_p < 0; \quad (\partial^2 G/\partial T^2)_p < 0.$$

Это говорит о том, что кривая температурной зависимости энергии Гиббса обращена вогнутостью к оси абсцисс (рис. 2, *б*).

Для однокомпонентной системы анализ зависимостей энергии Гиббса сосуществующих фаз от температуры дает отчетливое представление о температуре фазового перехода и иллюстрирует равенство мольных энергий Гиббса этих фаз при равновесии. На рис. 3 представлены зависимости $G^{ж} = f(T)$ и $G^{т} = f(T)$. В точке пересечения кривых, соответствующей температуре плавления, $G^{ж} = G^{т}$. Ниже $T^{пл}$ устойчива твердая фаза ($G^{т} < G^{ж}$), выше $T^{пл}$ устойчива жидкая фаза ($G^{ж} < G^{т}$).

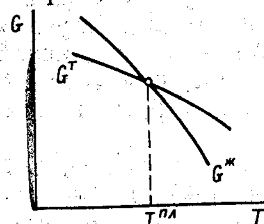


Рис. 3. Относительное расположение кривых $G = f(T)$ твердой и жидкой фаз для однокомпонентной системы

§ 2. Диаграммы энергия Гиббса — состав для двухкомпонентных систем

В общем случае для двухкомпонентной системы $G = f(T, p, x)$, где x — состав в мольных долях*. Когда речь идет о равновесиях в конденсированных системах, т. е. системах, содержащих только твердые и жидкие фазы, давление относительно мало сказывается на температуре фазовых переходов. Поэтому преимущественно двухкомпонентные конденсированные системы рассматривают при определенном давлении ($p = 1$ атм $= 1{,}01 \cdot 10^5$ Па).

Рассмотрим зависимость энергии Гиббса от состава в двухкомпонентных конденсированных системах. При общем теоретическом анализе фазовых диаграмм обычно пользуются функцией G, а при конкретных термодинамических расчетах — значениями ΔG. Если мы имеем двухкомпонентную систему, то всякая однофазная область будет представлять собой раствор — жидкий или твердый, всякая двухфазная область — механическую смесь либо чистых компонентов, либо других фаз. Можно легко показать, что энергия Гиббса механической смеси является аддитивной функцией. Представим себе, что мы имеем фазу I, характеризующуюся значениями G^{I}, U^{I}, S^{I}, V^{I} и фазу II с величинами G^{II}, U^{II}, S^{II}, V^{II}. Известно, и это легко представить, что функции U, S, V аддитивны и для системы в целом:

$$U = U^{I} + U^{II};$$

$$S = S^{I} + S^{II};$$

$$V = V^{I} + V^{II}.$$

* При рассмотрении двухкомпонентных систем в зависимости от удобства изложения компоненты будут обозначаться буквами или цифрами. Соответственно, $x_1 + x_2 = 1$ или $x_A + x_B = 1$.

Поскольку $G^{I} = U^{I} + pV^{I} - TS^{I}$; $G^{II} = U^{II} + pV^{II} - TS^{II}$, получаем

$$G^{I} + G^{II} = U^{I} + U^{II} + p(V^{I} + V^{II}) - T(S^{I} + S^{II})$$

или

$$G^{I} + G^{II} = U + pV - TS = G. \qquad (1)$$

Для механической смеси чистых компонентов зависимость энергии Гиббса от состава в соответствии с (1) выражается прямой линией. Если же компоненты во всем интервале составов образуют раствор, то кривая $G = f(x_2)$ должна располагаться ниже аддитивной прямой (рис. 4). Касательная к кривой $G = f(x_2)$ отсекает на осях ординат отрезки, соответствующие химическим потенциалам компонентов при данном составе. Рассмотрим предельные значения химических потенциалов. За стандартное состояние принимаем чистые компоненты. Тогда при $x_1 = 1$, $x_2 = 0$, $a_1 = 1$, $a_2 = 0$

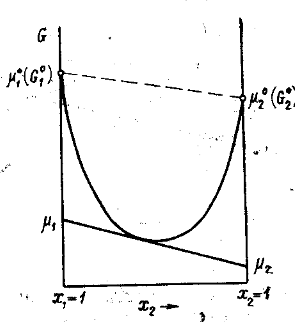


Рис. 4. Зависимость энергии Гиббса от состава в двухкомпонентной системе (p, $T = \mathrm{const}$)

$$\mu_1 = \mu_1^{\circ} + RT \ln a_1 = \mu_1^{\circ}; \quad \mu_2 = \mu_2^{\circ} + RT \ln a_2 = -\infty,$$

а при $x_1 = 0$, $x_2 = 1$, $a_1 = 0$, $a_2 = 1$

$$\mu_1 = -\infty; \quad \mu_2 = \mu_2^{\circ}.$$

Как известно,

$$G = (1 - x_2)\mu_1 + x_2\mu_2.$$

Учитывая соотношение Гиббса—Дюгема, согласно которому $x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$, получаем

$$(\partial G/\partial x_2)_{p,T} = \mu_2 - \mu_1. \qquad (2)$$

Таким образом, при $x_2 = 0$ $(\partial G/\partial x_2)_{p,T} = -\infty - \mu_1^{\circ} = -\infty$, при $x_2 = 1$ $(\partial G/\partial x_2)_{p,T} = \mu_2^{\circ} + \infty = \infty$.

Отсюда вытекает, что в крайних точках углы наклона касательной равны $\pm 90°$. Кривая $G = f(x_2)$ касается оси ординат и ординаты $x_2 = 1$. Точка касания соответствует величинам μ_1° и μ_2° (G_1° и G_2°).

Общие условия равновесия для систем при постоянных p и T требуют, чтобы величина энергии Гиббса имела минимальное значение: $dG_{p,T} = 0$, $d^2G_{p,T} > 0$. Напомним, что при устойчивом (стабильном) равновесии системы всякое со-

вместимое с наложенными условиями (в данном случае p и T постоянные) бесконечно малое воздействие вызывает только бесконечно малое изменение состояния системы, причем перемена знака воздействия вызывает перемену знака изменения состояния системы. Система, будучи выведена из состояния равновесия, по прекращении воздействия стремится вновь восстановить прежнее состояние. На основании указанных выше условий стабильного равновесия можно сделать заключение о форме кривых $G = f(x_2)$.

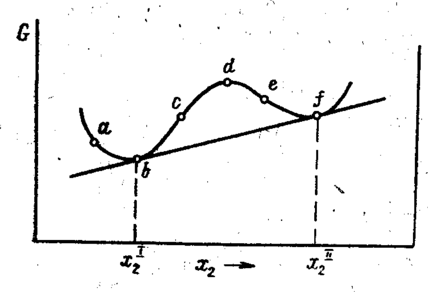


Рис. 5. Зависимость энергии Гиббса от состава при наличии области расслаивания

Предположим, что в бинарной системе зависимость энергии Гиббса от мольной доли второго компонента выражается кривой, знак кривизны которой изменяется (рис. 5). Двойная касательная определяет наличие в системе области расслаивания раствора на две жидкие фазы с составами x_2^{I} (точка b) и x_2^{II} (точка f). Точки c и e являются точками перегиба и отвечают условию $(\partial^2 G/\partial x_2^2)_{p,T} = 0$.

На участке кривой между точками c и e вторая производная $(\partial^2 G/\partial x_2^2)_{p,T}$ меньше нуля. Растворы в интервале составов от точки c до точки e лабильны, они неизбежно распадаются на растворы, составы которых соответствуют точкам b и f (x_2^{I} и x_2^{II}). Растворы, составы которых лежат левее точки c и правее точки e, устойчивы. Если бы в результате концентрационных флуктуаций образовались растворы составов c и a, то они самопроизвольно смешались бы, образовав раствор состава b. Таким образом, в соответствии с общими условиями равновесия вдоль кривой $G = f(x_2)$, устойчивы растворы с положительной величиной $(\partial^2 G/\partial x_2^2)_{p,T} > 0$. Растворы, для которых $(\partial^2 G/\partial x_2^2)_{p,T} < 0$, неустойчивы (лабильные состояния). Функция $G = f(x_2)$ в области устойчивых состояний имеет положительную кривизну.

Выражение

$$(\partial^2 G/\partial x_2^2)_{p,T} > 0 \qquad (3)$$

часто называют условием внутреннего равновесия бинарного раствора. Условие (3) можно выразить и в несколько ином виде.

Дифференцируя уравнение (2), получаем

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{p,T} - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{p,T} + \left[\frac{\partial \mu_1}{\partial (1 - x_2)}\right]_{p,T}.$$

Для двухкомпонентной системы уравнение Гиббса—Дюгема можно записать так:

$$(1 - x_2)(\partial \mu_1/\partial x_2)_{p,T} + x_2(\partial \mu_2/\partial x_2)_{p,T} = 0.$$

Тогда

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{p,T} + \frac{x_2}{1 - x_2}\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{p,T} = \frac{1}{1 - x_2}\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{p,T}.$$

Знаки функций $(\partial^2 G/\partial x_2^2)_{p,T}$ и $(\partial \mu_2/\partial x_2)_{p,T}$ в устойчивых состояниях совпадают. Таким образом, условие внутреннего равновесия можно записать и так:

$$(\partial \mu_2/\partial x_2)_{p,T} > 0. \qquad (4)$$

Рассмотрим влияние температуры на положение кривой $G = f(x_2)$. Как уже отмечалось, $(\partial G/\partial T)_p = -S$, т. е. с ростом температуры величина энергии Гиббса уменьшается, кривая «опускается».

Представляет интерес зависимость от температуры химических потенциалов чистых компонентов, взятых в различных агрегатных состояниях. Изменение $\mu_2^{\circ ж}$ с повышением температуры определяется энтропией жидкой фазы $S_2^{ж}$. Изменение $\mu_2^{\circ т}$ определяет энтропия твердой фазы $S_2^{т}$. Зависимость энтропии индивидуального вещества от температуры приведена на рис. 6. Величина $S_2^{ж} > S_2^{т}$.

Точки $\mu_2^{\circ ж}$ и $\mu_2^{\circ т}$ (рис. 7) совместятся друг с другом при $T = T_2^{пл}$. Ниже точки плавления второго компонента $\mu_2^{\circ т} < \mu_2^{\circ ж}$ и устойчива твердая фаза. Если провести из точки μ_2° ($T < T^{пл}$) касательную к кривой $G = f(x_2)$, то в точке касания найдем состав, для которого $\mu_2 = \mu_2^{\circ}$. Химические потенциалы компонента в двух сосуществующих фазах — жидкой и твердой — оказываются равными. Следовательно, при составе, соответствующем точке касания (точка M на рис. 7), жидкая фаза представляет собой насыщенный раствор — раствор, находящийся в равновесии с твердой фазой. Участок кривой $G = f(x_2)$ правее точки M отвечает пересыщенным растворам, неустойчивым относительно чистого компонента. Проведя аналогичные построения для компонента 1, т. е. для левой части диаграммы, по-

лучим растворимость первого компонента. Найдя точки касания к кривой $G = f(x_2)$ при различных температурах, можно построить политермы кристаллизации твердых компонентов, иными словами, ветви кривой ликвидуса, и по пересечению этих ветвей найти положение эвтектической точки. Если кривая $G = f(x_2)$ имеет больше одного экстремума, то, как уже отмечалось, можно провести общую касательную к двум точкам кривой (см. рис. 5). Растворы при x_2^{I} и x_2^{II} находятся в равновесии, химические потенциалы

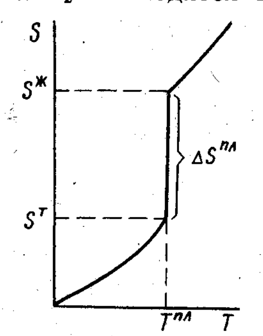


Рис. 6. Зависимость энтропии индивидуального вещества от температуры

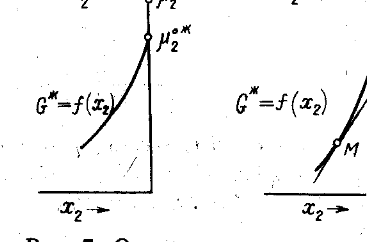


Рис. 7. Определение состава жидкой фазы, находящейся в равновесии с твердой фазой (для компонента 2)

каждого из компонентов в обеих фазах соответственно равны:

$$\mu_1(x_2^{I}) = \mu_1(x_2^{II}); \quad \mu_2(x_2^{I}) = \mu_2(x_2^{II}).$$

Из изложенного видны общие принципы, связывающие кривые зависимости энергии Гиббса с диаграммами состояния. Рассмотрим ряд типичных диаграмм, образуемых компонентами A и B.

Диаграмма состояния системы с простой эвтектикой. В этом случае компоненты неограниченно растворимы в жидком состоянии и образуют механическую смесь в твердом состоянии. На рис. 8 изображены кривые $G = f(x_B)$ при различных температурах и построенная на их основании диаграмма состояния системы. Температура T_1 находится выше точки плавления обоих компонентов, устойчивым является жидкое состояние. При температуре T_2 для компонента B $G_B^{ж} = G_B^{т}$ $(\mu_B^{\circ ж} = \mu_B^{\circ т})$, т. е. эта температура соответствует точке плавления компонента B, жидкая и твердая фазы находятся в равновесии. Для компонента A при этой температуре устойчиво жидкое состояние. При температуре T_3 чистый компонент A представляет собою двухфазную систему $(G_A^{ж} = G_A^{т};\ T_3 = T_A^{пл})$, в интервале составов от $x_B = 0$ до

x_B^{I} устойчивым состоянием является жидкий раствор, в интервале составов от x_B^{I} до $x_B = 1$ имеем гетерогенную систему — жидкая фаза находится в равновесии с чистым твердым компонентом B. Точка, соответствующая температуре T_3 и составу x_B^{I}, лежит на ветви первичной кристаллизации компонента B. При температуре T_4 для обоих чистых компонентов устойчиво твердое состояние, в интервале составов от $x_B = 0$ до x_B^{I} жидкая фаза находится в равновесии с чистым твердым компонентом A, в интервале составов от x_B^{I} до x_B^{II} — однофазный жидкий раствор. В интервале составов от x_B^{II} до $x_B = 1$ жидкая фаза находится в равновесии с чистым твердым компонентом B. Точки, соответствующие температуре T_4 и составам x_B^{I} и x_B^{II}, лежат соответственно на левой и правой ветвях линии ликвидуса.

При температуре T_5 и составе x_B^{I} в равновесии находятся одновременно механическая смесь чистых твердых компонентов A и B и жидкая фаза. Температура T_5 соответствует, очевидно, эвтектической температуре, а состав x_B^{I} характеризует состав эвтектической смеси.

Дальнейшее снижение температуры (до T_6) приводит к тому, что устойчивой при любых соотношениях компонентов система будет только в виде механической смеси твердых компонентов A и B.

Если соединить линией точки, отвечающие составам равновесных растворов при тех или иных температурах, и провести линию, отвечающую температуре T_5, получим простейшую диаграмму плавкости с эвтектикой.

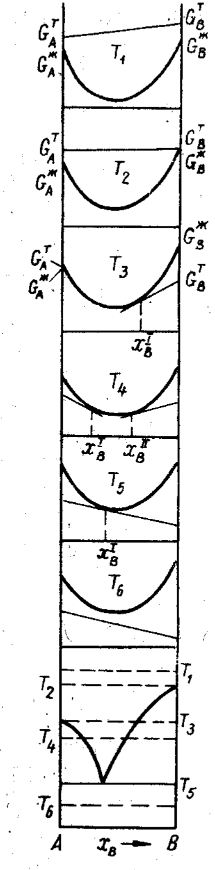


Рис. 8. Построение диаграммы состояния системы с простой эвтектикой

Диаграмма состояния системы с простой эвтектикой при наличии полиморфного превращения одного из компонентов. Предположим, что компонент с более высокой температурой плавления (A) имеет две полиморфные модификации: низкотемпературную α и высокотемпературную β. Переход $\alpha \rightarrow \beta$ сопровождается поглощением теплоты, следовательно, при одной и той же температуре энтропия $S_{A\alpha}$ меньше энтропии $S_{A\beta}$. С понижением температуры значения энергии

Гиббса чистого компонента возрастают. Для жидкого компонента A $(\partial G_A{}^{ж}/\partial T)_p = -S_A{}^{ж}$, для компонента в твердом состоянии $(\partial G^{т}_{A\alpha}/\partial T)_p = -S^{т}_{A\alpha}$, $(\partial G^{т}_{A\beta}/\partial T)_p = -S^{т}_{A\beta}$. Эти равенства указывают на изменение относительного расположения фигуративных точек энергии Гиббса всех трех фаз для компонента A с понижением температуры.

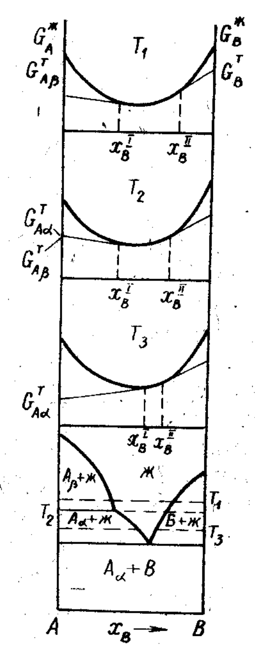


Рис. 9. Построение диаграммы состояния в случае полиморфного превращения ($T^{пер} > T^{эвт}$)

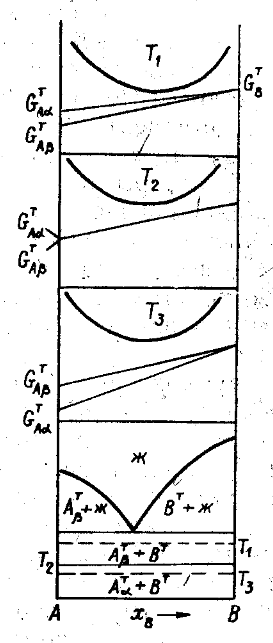


Рис. 10. Построение диаграммы состояния в случае полиморфного превращения ($T^{пер} < T^{эвт}$)

Пусть температура превращения компонента A лежит между эвтектической температурой и его температурой плавления. Начнем рассмотрение с температуры T_1 (рис. 9), которая ниже температуры плавления чистых компонентов, но выше температуры перехода ($T^{пер}$) $A_\alpha \rightleftarrows A_\beta$. В этом случае для компонента A устойчива β-фаза, компонент B находится в твердом состоянии. В интервале составов $0 < x_B < x_B{}^{I}$ жидкая фаза находится в равновесии с твердой фазой A_β. В интервале составов $x_B{}^{II} < x_B < 1$ жидкая фаза находится в равновесии с твердым компонентом B.

Температура T_2 равна температуре фазового превращения $\alpha \rightleftarrows \beta$. При этом $G_\alpha = G_\beta$.

При температуре T_3 устойчивой является фаза α.

На рис. 10 представлены кривые зависимости $G = f(x_B)$ и диаграмма состояния для случая, когда полиморфное превращение происходит при температуре ниже температуры эвтектики.

Диаграмма состояния системы с образованием конгруэнтноплавящегося интерметаллического соединения. Образование соединения A_mB_n усложняет построение диаграммы состояния, так как наряду с энергией Гиббса чистых компонентов следует принимать во внимание энергию Гиббса соединения.

Температура T_1 (рис. 11) лежит выше точки плавления чистых компонентов и соединения. Температура T_2 отвечает условию, когда твердое соединение находится в равновесии с раствором того же состава. Дальнейшее снижение температуры прежде всего ведет к появлению гетерогенных областей, содержащих жидкую фазу и твердое соединение. Обсуждение диаграмм при более низких температурах не представляет новизны.

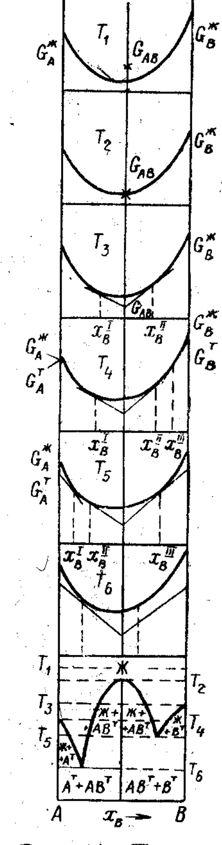


Рис. 11. Построение диаграммы состояния системы с конгруэнтноплавящимся соединением

Диаграммы состояния систем с образованием твердых растворов. Рассмотрим прежде всего систему, компоненты которой обладают неограниченной растворимостью как в жидком, так и в твердом состояниях. На рис. 12 представлен ход кривых $G = f(x_B)$ при температуре T_1, соответствующей температуре плавления компонента B. При любых соотношениях компонентов система представляет однофазный жидкий раствор и лишь при $x_B = 1$ имеется равновесие между жидкой и твердой фазами. Снижение температуры приводит к взаимному смещению кривых энергии Гиббса для твердой и жидкой фаз и появлению двухфазных областей. При достижении температуры T_6, равной температуре плавления компонента A, устойчивым при любых соотношениях компонентов будет твердый раствор. Лишь чистый компонент A будет находиться в твердом и жидком состояниях.

Выбранный характер кривых энергии Гиббса жидкой и твердой фаз определил «сигарообразный» тип диаграммы

состояния. При условии неограниченной растворимости компонентов кривые G, подчиняясь общей закономерности (кривые выпуклы к оси составов на всем своем протяжении), могут обладать различным взаимным расположением и приводить к диаграммам плавкости с максимумом или минимумом (рис. 13).

Нами рассмотрены лишь наиболее простые диаграммы состояния, на примере которых, однако, достаточно четко видно, что диаграмма состояния отражает взаимное положение кривых энергии Гиббса для соответствующих фаз при

Рис. 12. Построение диаграммы состояния системы с образованием твердых растворов

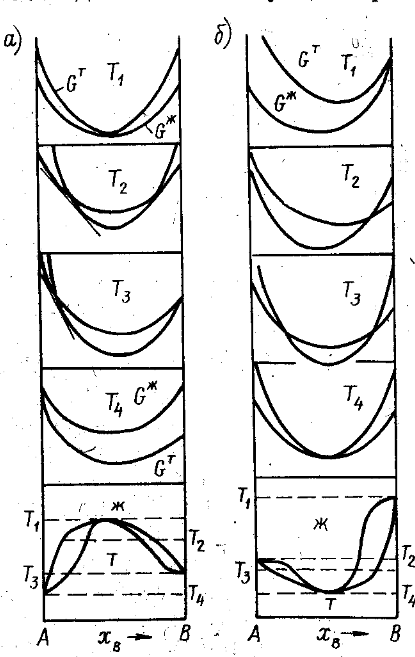


Рис. 13. Диаграммы состояния при наличии максимума (*а*) или минимума (*б*) на кривых плавкости

различных составах и температурах. Если во всей области составов устойчивы жидкие растворы, то кривая энергии Гиббса жидкого состояния при всех составах будет располагаться ниже кривой энергии Гиббса любого из возможных твердых состояний. Если мы рассматриваем систему при температуре более низкой, чем самая низкая из температур

солидуса, то энергия Гиббса твердых фаз будет ниже энергии Гиббса жидкого состояния. При промежуточных температурах на кривой энергия Гиббса — состав будут выявляться области составов, в которых устойчивы жидкое состояние, твердая фаза или твердая и жидкая фазы находятся в равновесии друг с другом.

Когда фазы находятся в равновесии, химические потенциалы каждого из компонентов имеют одно и то же значение во всех сосуществующих фазах. Это фундаментальное положение лежит в основе как термодинамического анализа фазовых диаграмм, так и расчетов, связанных с фазовыми диаграммами.

§ 3. Изменение энергии Гиббса при образовании двухкомпонентных конденсированных систем

При всех термодинамических расчетах, как уже отмечалось, используется зависимость от состава не энергии Гиббса G, а изменения энергии Гиббса ΔG. Именно эта последняя величина доступна экспериментальному определению или расчету с помощью той или иной модели. Как известно, для двухкомпонентной системы изменение энергии Гиббса при образовании одного моля раствора характеризуется уравнением

$$\Delta G = RT(x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2). \quad (5)$$

Здесь ΔG представляет собой разность между энергией Гиббса одного моля раствора и энергией Гиббса соответствующего числа молей несмешанных компонентов:

$$\Delta G = G - (x_1 G_1^\circ + x_2 G_2^\circ).$$

Для идеального раствора (т. е. $a_i = x_i$)

$$\Delta G^{ид} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2).$$

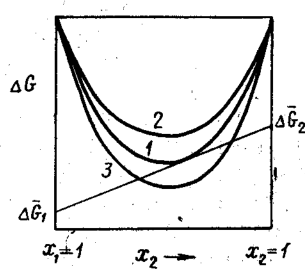


Рис. 14. Зависимость $\Delta G = f(x_2)$:
1 — идеальный раствор; *2* — положительные отклонения от идеального поведения; *3* — отрицательные отклонения от идеального поведения

В этом случае положение кривой энергии Гиббса зависит только от температуры (рис. 14). Там же приведены кривые для систем с небольшими положительными или отрицательными отклонениями от идеального поведения. Касательные к этим кривым при определенном составе отсекают на оси ординат ($x_1 = 1$) и ординате $x_2 = 1$ отрезки, соответствующие $\Delta\bar{G}_1$ и $\Delta\bar{G}_2$. Поскольку $\Delta\bar{G}_i = RT \ln a_i$, имеется четкое соответствие между кривыми ΔG — состав и

активность — состав. Изменение положения точек пересечения касательных с изменением состава приводит к зависимости a_i от x_i.

Если $x_i \to 0$, то и $a_i \to 0$. Это говорит о том, что все кривые зависимости $\Delta G = f(x_2)$, как и кривые зависимости $G = f(x_2)$, имеют на своих краях вертикальные касательные.

При рассмотрении термодинамических характеристик, в частности, энергии Гиббса, в качестве стандартного состояния компонента конденсированной системы выбирался чистый компонент в его устойчивом состоянии при определенных температуре и давлении. При давлении 1 атм (1,01·10⁵ Па) устойчивое агрегатное состояние определяется

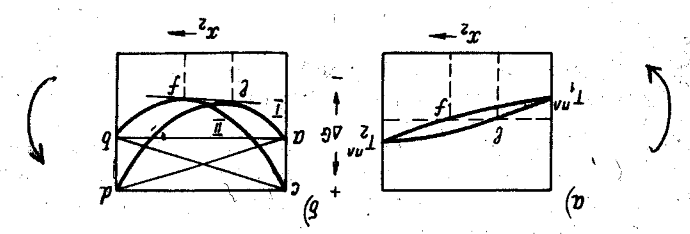


Рис. 15. Зависимость энергии Гиббса от состава для жидкой (*I*) и твердой (*II*) фаз

по тому, лежит интересующая нас температура выше или ниже температуры плавления компонента. При обсуждении бинарных конденсированных растворов принималось, что интересующая нас температура либо выше, либо ниже температур плавления обоих компонентов. В первом случае за стандартное состояние принимаются чистые жидкие компоненты, во втором — чистые твердые тела. В принципе, рис. 14 в равной степени подходит для иллюстрации как жидких, так и твердых растворов.

Рассмотрим бинарную систему *1—2* при температуре T, причем $T_2^{пл} > T > T_1^{пл}$. Пусть система образует идеальный жидкий раствор и идеальный твердый раствор (рис. 15, *а*). На рис. 15, *б* приведены две кривые ΔG — состав. Кривая *I* относится к жидким растворам, кривая *II* — к твердым. Устойчивые при температуре T состояния чистых компонентов помещены на оси $\Delta G = 0$: жидкий компонент *1* помещен при $x_1 = 1$ (точка *а*), твердый компонент *2* при $x_2 = 1$ (точка *b*). Точка *с* выражает мольную энергию Гиббса твердого компонента ($G_1^{\circ т} = \mu_1^{\circ т}$) относительного жидкого компонента *1* при температуре T. При этом, поскольку $T > T_1^{пл}$, то разность $G_1^{\circ т} - G_1^{\circ ж}$ представляет собой положительную величину (устойчивым при температуре T является жидкое состояние), равную изменению энергии Гиббса

для процесса плавления компонента *1* при температуре T, но взятую с обратным знаком:

$$G_1^{\circ т} - G_1^{\circ ж} = -\Delta G_1^{пл} = -(\Delta H_1^{пл} - T\Delta S_1^{пл}). \qquad (6)$$

Если принять, что $(C_p^т)_1 = (C_p^ж)_1$, и, следовательно, $\Delta H_1^{пл}$ и $\Delta S_1^{пл}$ не зависят от температуры, то

$$\Delta G_1^{пл} = \Delta\mu_1^{пл} = \Delta H_1^{пл} - T\frac{\Delta H_1^{пл}}{T_1^{пл}} = \Delta H_1^{пл}\left(\frac{T_1^{пл} - T}{T_1^{пл}}\right). \qquad (7)$$

Аналогично изложенному, точка *d* представляет мольную энергию Гиббса жидкого компонента *2* по отношению к твердому *2* при температуре T. Так как $T < T_2^{пл}$, то разность $G_2^{\circ ж} - G_2^{\circ т}$ положительна (устойчивым при температуре T является твердое состояние) и равна $\Delta G_2^{пл}$ ($\Delta\mu_2^{пл}$).

Прямая линия, соединяющая *а* с *d*, соответствует энергии Гиббса механической смеси, образованной жидкими компонентами *1* и *2* по отношению к механической смеси жидкого *1* и твердого *2*. Прямая линия, соединяющая *с* с *b*, соответствует энергии Гиббса механической смеси твердых компонентов *1* и *2* по отношению к механической смеси жидкого *1* и твердого *2*. Уравнение прямой *ad* можно записать: $\Delta G = \Delta G_2^{пл} x_2$, а уравнение прямой *bc*: $\Delta G = -\Delta G_1^{пл} x_1$.

При любом составе образование жидкого идеального раствора из чистых жидкого *1* и твердого *2* можно представить как процесс, протекающий в две стадии:

1. Плавление x_2 молей *2*. При этом $\Delta G = x_2 \Delta G_2^{пл}$.

2. Смешение x_2 молей жидкого *2* и x_1 молей жидкого *1* с образованием идеального жидкого раствора. При этом $\Delta G = \Delta G^{ид} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$.

Таким образом, мольная энергия Гиббса образования идеального жидкого раствора из жидкого *1* и твердого *2* равна

$$\Delta G^ж = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + x_2 \Delta G_2^{пл}.$$

Это уравнение описывает кривую *I* рис. 15, *а*. Аналогично при любом составе образование одного моля идеального твердого раствора из жидкого *1* и твердого *2* связано с изменением энергии Гиббса, равным

$$\Delta G^т = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) - x_1 \Delta G_1^{пл}.$$

Это уравнение описывает кривую *II* рис. 15, *а*.

При составе *е* касательная к кривой жидких растворов (кривая *I*) является в то же время касательной к кривой твердых растворов при составе *f* (кривая *II*). Поэтому при рассматриваемой температуре T жидкая фаза состава *е* находится в равновесии с твердой фазой состава *f*. Иначе говоря, *е* — точка на кривой ликвидуса, *f* — точка на кривой

солидуса (см. рис. 15, *а*). При изменении температуры T, например, при ее понижении величина *ас* (см. рис. 15, *б*), естественно, будет уменьшаться, а величина *bd* расти. При этом взаимное положение кривых *I* и *II* изменится так, что точки касания *е* и *f* сместятся влево. Наоборот, при возрастании температуры точки *е* и *f* смещаются вправо. При изменении температуры в интервале от температуры плавления компонента *1* до температуры плавления компонента *2* точки *е* и *f* вычерчивают, соответственно, линии ликвидуса и солидуса. Когда $T < T_1^{пл}$, величины $\Delta G_1^{пл}$ и $\Delta G_2^{пл}$ положительны и кривая ΔG для жидких растворов располагаются выше кривой ΔG для твердых растворов. Твердый раствор устойчив во всей области составов. При $T > T_2^{пл}$ величины $\Delta G_1^{пл}$ и $\Delta G_2^{пл}$ отрицательны, кривая ΔG для твердых растворов располагается выше кривой ΔG для жидких растворов.

Установленные зависимости позволяют перейти к расчету основных элементов простейших фазовых диаграмм.

§ 4. Уравнение кривой ликвидуса для идеальных растворов

Рассмотрим прежде всего случай, когда из жидкой фазы кристаллизуется чистый компонент, например, компонент *2*. Для любой точки кривой первичной кристаллизации компонента *2* ($T < T_2^{пл}$) можно записать условие равновесия: $\mu_2^{ж} = \mu_2^{т}$.

В нашем случае, когда жидкая фаза представляет собой идеальный раствор, а твердая — чистый компонент,

$$\mu_2^{\circ\,ж} + RT \ln x_2 = \mu_2^{\circ\,т}.$$

В свою очередь,

$$\mu_2^{\circ\,ж} = \mu_2^{\circ\,т} + \Delta\mu_2^{пл}.$$

В соответствии с уравнением (7)

$$\Delta\mu_2^{пл} = \Delta G_2^{пл} = \Delta H_2^{пл} - T\Delta S_2^{пл} = \Delta H_2^{пл} - T\frac{\Delta H_2^{пл}}{T_2^{пл}}.$$

Напомним, что здесь $\Delta\mu_2^{пл}$ — изменение химического потенциала (мольной энергии Гиббса) компонента *2* при плавлении. Эта величина равна нулю при $T = T_2^{пл}$ и отличается от нуля при температурах $T < T_2^{пл}$; $\Delta H_2^{пл}$ и $\Delta S_2^{пл}$ — соответственно теплота плавления и изменение энтропии при плавлении (энтропия плавления) для компонента *2*. Таким образом,

$$\mu_2^{\circ\,т} + \Delta H_2^{пл} - T\frac{\Delta H_2^{пл}}{T_2^{пл}} + RT \ln x_2 = \mu_2^{\circ\,т}. \tag{8}$$

Отсюда

$$\ln x_2 = \frac{\Delta H_2^{пл}\left(T - T_2^{пл}\right)}{RTT_2^{пл}}. \tag{9}$$

Для компонента *1* уравнение записывается аналогично. Уравнения такого вида часто называют уравнениями Шредера или Ле-Шателье—Шредера.

Представим уравнение (9) в следующем виде:

$$\lg x_2 = \frac{\Delta H_2^{пл}}{2{,}303RT_2^{пл}} - \frac{\Delta H_2^{пл}}{2{,}303RT}. \tag{10}$$

Иными словами, $\lg x_2 = A - B/T$, где $A = \frac{\Delta H_2^{пл}}{2{,}303RT_2^{пл}}$ и $B = \frac{\Delta H_2^{пл}}{2{,}303R}$. Угловой коэффициент прямой в координатах $\lg x_2 - \frac{1}{T}$ позволяет получить сведения о теплоте плавления компонента *2*.

Решение уравнения (8) относительно T ведет к выражению

$$T = \frac{\Delta H_2^{пл} T_2^{пл}}{\Delta H_2^{пл} - RT_2^{пл} \ln x_2}. \tag{11}$$

Соответственно

$$\frac{dT}{dx_2} = \frac{\Delta H_2^{пл} R \left(T_2^{пл}\right)^2}{x_2\left(\Delta H_2^{пл} - RT_2^{пл}\ln x_2\right)^2}.$$

Из этого уравнения видно, что ветвь ликвидуса неизменно идет вверх с увеличением содержания кристаллизующегося компонента, поскольку $\Delta H_2^{пл} > 0$. Знаменатель в нуль не превращается, $x_2 > 0$.

Рассмотрим вторую производную от состава по температуре:

$$\frac{d^2T}{dx^2} = \frac{\Delta H_2^{пл} R^2 \left(T_2^{пл}\right)^3 \left(2 - \frac{\Delta H_2^{пл}}{RT_2^{пл}} + \ln x_2\right)}{x_2^2\left(\Delta H_2^{пл} - RT_2^{пл}\ln x_2\right)^3}. \tag{12}$$

Знак d^2T/dx^2 определяется выражением, стоящим в числителе в скобках. При равенстве этого выражения нулю (знаменатель в нуль не обращается) имеется точка перегиба. Условие ее появления:

$$\ln x_2 = -2 + \frac{\Delta H_2^{пл}}{RT_2^{пл}}.$$

Так как $\ln x_2 < 0$, то это условие можно записать так:

$$-2+\frac{\Delta H_2^{пл}}{RT_2^{пл}}<0, \quad \Delta H_2{}^{пл}<2RT_2{}^{пл}. \qquad (13)$$

Поскольку $\Delta H_2{}^{пл}/T_2{}^{пл}=\Delta S_2{}^{пл}$, уравнению (13) можно придать вид $\Delta S_2{}^{пл}<2R$.

Таким образом, если выражение в скобках в числителе уравнения (12) равно нулю, мы имеем точку перегиба на кривой ликвидуса. Обозначим этот состав $x_2{}^{пер}$. Если $x_2<x_2{}^{пер}$, выражение в скобках отрицательно и кривая обращена вогнутостью к оси абсцисс; если $x_2>x_2{}^{пер}$, то выражение в скобках положительно и кривая обращена выпуклостью к оси абсцисс. Из изложенного следует, что кривая ликвидуса с точкой перегиба или даже выпуклая к оси абсцисс может быть и при идеальном поведении жидкой фазы.

Нами не учитывалась зависимость $\Delta H_2{}^{пл}$ от температуры. На самом деле

$$\left(\frac{\partial \Delta H_2^{пл}}{\partial T}\right)_p = C^ж_{p,\,2}-C^т_{p,\,2}.$$

С учетом этой зависимости уравнение (10) приобретает несколько более сложный вид:

$$\frac{1}{\lg x_2}=\frac{\Delta H_2^{пл}\left(T_2^{пл}-T\right)}{2{,}303RTT_2^{пл}}-\frac{C^ж_{p,\,2}-C^т_{p,\,2}}{2{,}303R}\,\frac{T_2^{пл}-T}{T_2^{пл}}+$$

$$+\frac{C^ж_{p,\,2}-C^т_{p,\,2}}{R}\lg\frac{T_2^{пл}}{T}. \qquad (14)$$

Пересечение кривых $T=f(x_1)$ и $T=f(x_2)$ дает положение эвтектической точки.

Рассмотрим следующий пример: висмут и кадмий образуют простую эвтектическую систему с неограниченной смешиваемостью между компонентами в жидком состоянии и полной несмешиваемостью в твердом. Жидкие сплавы системы Cd — Bi имеют очень малые отклонения от закона Рауля, система близка к идеальной. Для висмута $\Delta H_{Bi}{}^{пл}=10{,}88$ кДж/моль, $T_{Bi}{}^{пл}=544{,}5$ К; для кадмия $\Delta H_{Cd}{}^{пл}=6{,}40$ кДж/моль, $T_{Cd}{}^{пл}=594{,}2$ К. Величина $R=8{,}314$ Дж/(моль·К). В соответствии с уравнением (10) для кривых первичной кристаллизации компонентов получаем:

$$\lg x_{Bi}=-\frac{568}{T}+1{,}043;$$

$$\lg x_{Cd}=-\frac{334}{T}+0{,}562.$$

Решение этих уравнений для ряда температур приводит к следующим результатам:

Температура, К	x_{Bi}	x_{Cd}
550	—	0,902
500	0,807	0,783
450	0,604	0,661
400	0,420	0,533
350	0,263	0,406

Выполненное на рис. 16 графическое построение дает значение эвтектической температуры 410 К при $x_{Bi}=0{,}45$. В справочной литературе указывается температура эвтектики 417 К и содержание висмута $x_{Bi}=0{,}454$.

Предпринимались попытки дать эмпирические уравнения, связывающие положение эвтектической точки с характеристиками чистых компонентов. Наиболее известно уравнение Кордеса:

$$\frac{\left(T_2^{пл}-T^{эвт}\right)/T_2^{пл}}{\left(T_1^{пл}-T^{эвт}\right)/T_1^{пл}}=\left(\frac{x_1}{x_2}\right)_{эвт}.$$

Рис. 16. Определение эвтектических состава и температуры для системы Cd—Bi

Если принять, что в системе Cd — Bi $T^{эвт}=410$ К, то из уравнения Кордеса вытекает, что состав эвтектической смеси отвечает соотношению $x_{Bi}:x_{Cd}=0{,}779$, т. е. $x_{Bi}=0{,}438$.

На основании большого статистического материала, охватывающего самые различные по своей природе эвтектические системы, В. М. Воздвиженским предложено корреляционное уравнение несколько иного вида:

$$x_2{}^{эвт}(T_1{}^{пл}-T^{эвт})=T_1{}^{пл}-T_2{}^{пл}.$$

Однако для металлических систем применение этого уравнения имеет ограничение: отношение температур плавления чистых компонентов $T_2{}^{пл}:T_1{}^{пл}$ не должно превышать 0,8. В рассматриваемой нами системе отношение $T_{Bi}{}^{пл}:T_{Cd}{}^{пл}=0{,}916$.

Для систем, в которых во всем интервале составов образуются твердые растворы, причем и жидкая, и твердая фазы по своим свойствам близки к идеальным, уравнение (8) можно записать так:

$$\mu_2{}^{\circ\,т}+\Delta H_2{}^{пл}-T\frac{\Delta H_2^{пл}}{T_2^{пл}}+RT\ln x_2{}^{ж}=\mu_2{}^{\circ\,т}+RT\ln x_2{}^{т}. \qquad (15)$$

Здесь $x_2^ж$ и $x_2^т$ — мольные доли компонента 2 в сосуществующих жидкой и твердой фазах. Из уравнения (15) следует

$$\lg \frac{x_2^т}{x_2^ж} = \frac{\Delta H_2^{пл}}{2{,}303RT} - \frac{\Delta H_2^{пл}}{2{,}303RT_2^{пл}}. \quad (16)$$

Рассмотрим систему Ge—Si, в которой образуются близкие к идеальным жидкий и твердый растворы. Для германия $\Delta H_{Ge}^{пл} = 36{,}8$ кДж/моль, $T_{Ge}^{пл} = 1213$ К; для кремния $\Delta H_{Si}^{пл} = 50{,}6$ кДж/моль, $T_{Si}^{пл} = 1683$ К. В соответствии с уравнением (16)

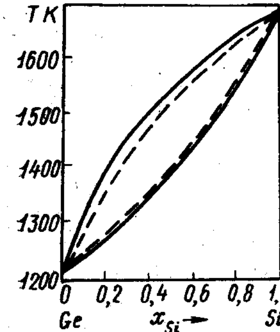


Рис. 17. Диаграмма состояния системы Ge—Si (расчетные значения показаны пунктиром)

$$\lg \frac{x_{Si}^т}{x_{Si}^ж} = \frac{2643}{T} - 1{,}570;$$

$$\lg \frac{x_{Ge}^т}{x_{Ge}^ж} = \frac{1922}{T} - 1{,}585.$$

Совместное решение этих уравнений для ряда температур дает следующие результаты:

Температура, К	$x_{Si}^т / x_{Si}^ж$	$x_{Ge}^т / x_{Ge}^ж$	$x_{Si}^т$	$x_{Si}^ж$
1600	1,208	0,413	0,891	0,738
1500	1,556	0,497	0,739	0,475
1400	2,080	0,614	0,547	0,263
1300	2,904	0,782	0,299	0,103

Результаты расчета представлены на рис. 17. Необходимо учитывать, что значения теплот плавления германия и кремния указываются в справочной литературе с погрешностью, достигающей (4...5)%. Тем не менее, расчетные данные удовлетворительно согласуются с результатами термического анализа.

§ 5. Расчет фазовых диаграмм по термодинамическим данным

Диаграммы состояния могут быть рассчитаны, если имеются данные о термодинамических свойствах всех фаз, которые образуются данными компонентами. Часто число фаз невелико, и их термодинамические характеристики определяются с высокой степенью точности. Тогда диаграммы состояния, рассчитанные из термодинамических величин, могут

лучше отражать существо явления, чем диаграммы, полученные методом термического анализа.

С учетом ранее изложенного выражения для химического потенциала компонентов в сосуществующих фазах для систем с отклонениями от идеального поведения можно записать так: для первого компонента

$$\mu_1^т = \mu_1^{\circ т} + RT \ln a_1^т;$$

$$\mu_1^т = \mu_1^{\circ ж} + \frac{\Delta H_1^{пл}}{T_1^{пл}} (T_1^{пл} - T) + RT \ln a_1^ж,$$

для второго компонента

$$\mu_2^т = \mu_2^{\circ т} + RT \ln a_2^т;$$

$$\mu_2^т = \mu_2^{\circ ж} + \frac{\Delta H_2^{пл}}{T_2^{пл}} (T_2^{пл} - T) + RT \ln a_2^ж.$$

Приравнивая химические потенциалы, получаем

$$RT \ln a_1^т = \frac{\Delta H_1^{пл}}{T_1^{пл}} (T_1^{пл} - T) + RT \ln a_1^ж;$$

$$RT \ln a_2^т = \frac{\Delta H_2^{пл}}{T_2^{пл}} (T_2^{пл} - T) + RT \ln a_2^ж$$

или

$$\lg \frac{x_1^т}{x_1^ж} = \frac{\Delta H_1^{пл}}{2{,}303R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^{пл}} \right) - \lg \frac{\gamma_1^т}{\gamma_1^ж};$$

$$\lg \frac{(1 - x_1^т)}{(1 - x_1^ж)} = \frac{\Delta H_2^{пл}}{2{,}303R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2^{пл}} \right) - \lg \frac{\gamma_2^т}{\gamma_2^ж}. \quad (17)$$

Уравнения (17) существенно упрощаются, если из расплава кристаллизуется чистый компонент, как это, например, наблюдается в системе галлий — цинк (рис. 18). В этом случае для ветвей первичной кристаллизации галлия и цинка можно записать:

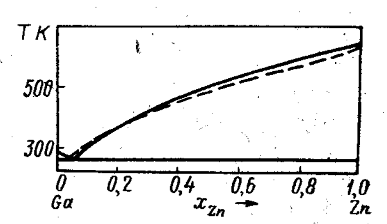


Рис. 18. Диаграмма состояния системы Ga—Zn (расчетные значения показаны пунктиром)

$$\lg x_{Ga}^ж = \frac{\Delta H_{Ga}^{пл}}{2{,}303R} \left(\frac{1}{T_{Ga}^{пл}} - \frac{1}{T} \right) - \lg \gamma_{Ga}^ж; \quad (18)$$

$$\lg x_{Zn}^ж = \frac{\Delta H_{Zn}^{пл}}{2{,}303R} \left(\frac{1}{T_{Zn}^{пл}} - \frac{1}{T} \right) - \lg \gamma_{Zn}^ж \quad (19)$$

или

$$\frac{\Delta H^{пл}_{Ga}}{T^{пл}_{Ga}}\,(T_{Ga}{}^{пл}-1)+RT\ln a_{Ga}{}^{ж}=0;$$

$$\frac{\Delta H^{пл}_{Zn}}{T^{пл}_{Zn}}\,(T_{Zn}{}^{пл}-1)+RT\ln a_{Zn}{}^{ж}=0.$$

Поскольку $RT\ln a_i=\Delta\overline{G}_i=\Delta\overline{H}_i-T\,\Delta\overline{S}_i$, получаем

$$T=\frac{\Delta\overline{H}^{ж}_{Ga}+\Delta H^{пл}_{Ga}}{\Delta\overline{S}^{ж}_{Ga}+\dfrac{\Delta H^{пл}_{Ga}}{T^{пл}_{Ga}}}\quad\text{или}\quad T=\frac{\Delta\overline{H}^{ж}_{Zn}+\Delta H^{пл}_{Zn}}{\Delta\overline{S}^{ж}_{Zn}+\dfrac{\Delta H^{пл}_{Zn}}{T^{пл}_{Zn}}},\qquad(20)$$

в зависимости от того, какой из компонентов кристаллизуется. В свою очередь,

$$\Delta\overline{H}_i=\frac{\partial\left(\dfrac{\Delta\overline{G}_i}{T}\right)_p}{\partial\left(\dfrac{1}{T}\right)_p}\quad\text{и}\quad\Delta\overline{S}_i=\left(\frac{\partial\Delta\overline{G}_i}{\partial T}\right)_p.$$

Таким образом, для расчета фазовой диаграммы системы Ga — Zn надо располагать сведениями о зависимости $\Delta\overline{G}_{Ga}{}^{ж}=f(T)$ и $\Delta\overline{G}_{Zn}{}^{ж}=f(T)$ или иметь уже готовые значения $\Delta\overline{H}_{Ga}$, $\Delta\overline{S}_{Ga}$, $\Delta\overline{H}_{Zn}$ и $\Delta\overline{S}_{Zn}$. Необходимо знать также значения теплот и температур плавления для чистых компонентов.

Для примера рассчитаем с помощью уравнения (20) температуры начала кристаллизации цинка для ряда составов. Термодинамические свойства жидких сплавов системы Ga—Zn исследовались методом измерения электродвижущих сил концентрационных цепей. Результаты представлены в табл. 1.

Для цинка $\Delta H_{Zn}{}^{пл}=7280$ Дж/моль, $T_{Zn}{}^{пл}=692{,}6$ K.

Результаты расчета линии ликвидуса с помощью уравнения (20) приведены на рис. 18. Эвтектическая точка в этой системе лежит при $x_{Zn}=0{,}042$ ($T^{эвт}=298{,}3$ K).

Система цинк—галлий характеризуется весьма небольшими положительными отклонениями от идеального поведения и, соответственно, малыми положительными теплотами смешения. Максимальное значение интегральной энтальпии смешения не превышает 1650 Дж/моль. Для такого рода систем при расчетах фазовых диаграмм требуется особенно высокая точность экспериментальных данных. Действительно, при $x_{Zn}>0{,}6$ температурные коэффициенты ЭДС составляют (1...2) мВ на 100 K. Небольшие погрешности в определе-

Таблица 1

Термодинамические свойства жидких сплавов системы галлий — цинк при 773 K

x_{Zn}	$E_{773\,K}$, мВ	dE/dT, мВ/100 K	$\Delta\overline{G}_{Zn}$	$\Delta\overline{H}_{Zn}$	$\Delta\overline{S}_{Zn}$, Дж/(моль·К)
			Дж/моль		
0,10	62,5	11,7	—12050	5395	22,6
0,20	41,4	8,0	—7990	3950	15,4
0,30	29,3	5,9	—5650	3140	11,4
0,40	21,3	4,4	—4100	2470	8,49
0,50	15,7	3,2	—3035	1715	6,15
0,60	11,2	2,2	—2175	1110	4,22
0,70	7,9	1,4	—1525	545	2,68
0,80	5,3	0,9	—1025	335	1,75
0,90	2,8	0,5	—545	210	0,96

нии dE/dT могут сильно сказаться на величинах $\Delta\overline{S}_{Zn}$ и $\Delta\overline{H}_{Zn}$. Так, при $x_{Zn}=0{,}60$ ошибка в определении температурного коэффициента ЭДС на 0,2 мВ на 100 K приводит к изменению парциальной мольной энтальпии смешения на 330 Дж/моль, что составляет почти 30% от $\Delta\overline{H}_{Zn}$. Аналогичная неточность в определении dE/dT при $x_{Zn}=0{,}70$ приводит к изменению $\Delta\overline{H}_{Zn}$ примерно на 60%.

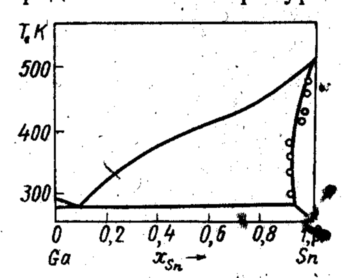


Рис. 19. Диаграмма состояния системы Ga—Sn (расчетные значения границы твердых растворов показаны точками)

Расчеты линии ликвидуса, а также других элементов фазовых диаграмм требуют высокой точности исходных экспериментальных данных.

Для многих бинарных систем определение линии ликвидуса методом термического анализа не вызывает больших экспериментальных трудностей, в то время как определение линий солидуса, растворимости в твердом состоянии оказывается значительно более сложным. Если известны термодинамические свойства жидкой фазы, возможно уточнение фазовых диаграмм с помощью термодинамических расчетов.

Рассмотрим на примере системы Ga—Sn определение области твердых растворов на основе олова (рис. 19). Из

равенства $\mu_{Sn}{}^{ж} = \mu_{Sn}{}^{т}$ для температур ниже $T_{Sn}{}^{пл} = 505,2$ K следует:

$$RT \ln a_{Sn}{}^{ж} + \frac{\Delta H_{Sn}^{пл}}{T_{Sn}^{пл}} (T_{Sn}{}^{пл} - T) = RT \ln a_{Sn}{}^{т}.$$

Учитывая относительно небольшую протяженность области твердых растворов на основе олова, можно принять, что $a_{Sn}{}^{т} = x_{Sn}{}^{т}$, $\gamma_{Sn}{}^{т} = 1$. Заменив

$$RT \ln a_{Sn}{}^{ж} = \Delta\overline{G}_{Sn}{}^{ж} = \Delta\overline{H}_{Sn}{}^{ж} - T\Delta\overline{S}_{Sn}{}^{ж},$$

получаем

$$\Delta\overline{H}_{Sn}{}^{ж} - T\Delta\overline{S}_{Sn}{}^{ж} = -\Delta H_{Sn}{}^{пл} + T\Delta S_{Sn}{}^{пл} + RT \ln x_{Sn}{}^{т}.$$

Отсюда легко определяется $x_{Sn}{}^{т}$ — граница твердых растворов на основе олова. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных приведено на рис. 19.

§ 6. Аналитическое представление исходных термодинамических данных

При расчете фазовых диаграмм на основании исходных экспериментальных данных с применением ЭВМ «шаг» по концентрации должен быть самым минимальным, «шаг» по температуре (0,25 ... 1,0) К.

Для представления данных о зависимости термодинамических свойств раствора от состава и температуры применяют три способа: графический, табличный и аналитический.

Наиболее наглядным, но и наименее точным является графический способ. Обычно он применяется в сочетании с таблицами или формулами. Таблицы позволяют описать с любой требуемой точностью сколь угодно сложные функциональные зависимости, однако компактность таблиц зависит от возможностей аналитического описания функции в промежутках между приводимыми в таблицах данными.

Аналитический способ представления зависимости термодинамических свойств от параметров состояния менее нагляден, чем графический или табличный. Кроме того, его применение связано с необходимостью выбора функциональных зависимостей, адекватно описывающих имеющиеся данные. Тем не менее, без аналитического представления экспериментальных данных невозможно использовать современную вычислительную технику при расчетах фазовых диаграмм.

Пока не удается вывести теоретически обоснованную аналитическую форму концентрационной зависимости термодинамических функций для реальных систем. Иногда возникают существенные трудности при выборе той или иной математической модели. По своему физическому смыслу термодинамические функции сплава в области гомогенности должны быть непрерывными с непрерывными производными. Однако на кривых состав—свойство или температура—свойство могут наблюдаться довольно резкие изменения характера зависимости термодинамической функции от параметров состояния сплава. При небольшом числе коэффициентов в аппроксимирующей формуле в этом случае может не быть адекватного описания набора данных. Увеличение числа коэффициентов может привести к необходимости пользоваться при вычислениях неприемлемо высокой разрядностью, возможны другие осложнения. Рассмотрим наиболее распространенные способы аналитического представления исходных термодинамических данных.

Гуггенгеймом предложено следующее выражение для интегральной энтальпии смешения:

$$\Delta H = x_1 x_2 [A_0 + A_1(x_1 - x_2) + A_2(x_1 - x_2)^2 + A_3(x_1 - x_2)^3],$$

где A_0, A_1, A_2, A_3 — коэффициенты, получаемые на основании экспериментальных данных.

Если кривые $\Delta H = f(x_1)$ имеют симметричный вид, то $A_1 = A_2 = A_3 = 0$ и уравнения принимают следующий вид:

$$\Delta H = A_0 x_1 x_2; \quad \Delta\overline{H}_1 = A_0 x_2^2; \quad \Delta\overline{H}_2 = A_0 x_1^2.$$

Выражения аналогичного вида могут быть использованы для описания концентрационной зависимости избыточных энергии Гиббса, энтропии смешения.

Редлихом и Кистером рекомендована следующая зависимость избыточной энергии Гиббса, точнее Q-функции, от состава для двойных систем:

$$Q = \frac{\Delta G^{изб}}{2,303RT} = x_1 x_2 [b + c(x_1 - x_2) + d(x_1 - x_2)^2 + \ldots]$$

или, эквивалентно этому,

$$Q = x_1(1 - x_1)[b + c(2x_1 - 1) + d(2x_1 - 1)^2 + \ldots]. \quad (21)$$

Здесь b, c, d — коэффициенты полиномов.

В свою очередь, аналогично (5),

$$Q = x_1 \lg \gamma_1 + x_2 \lg \gamma_2.$$

При постоянных давлении и температуре в соответствии с общими соотношениями между парциальными и интегральными величинами

$$\lg \gamma_1 = Q + (1 - x_1)\left(\frac{\partial Q}{\partial x_1}\right)_{p,T}; \quad (22)$$

$$\lg \gamma_2 = Q + (1 - x_2)\left(\frac{\partial Q}{\partial x_2}\right)_{p,T}. \quad (23)$$

Если ограничиться тремя первыми членами разложения, как это сделано в уравнении (21), то дифференцирование его по составу с учетом выражений (22) и (23) ведет к следующим соотношениям для коэффициентов активности:

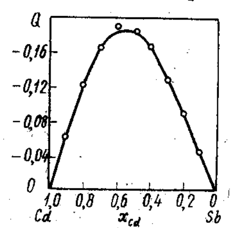
$$\lg \gamma_1 = (1-x_1)^2[b + c(4x_1 - 1) + d(12x_1^2 - 8x_1 + 1)];$$

$$\lg \gamma_2 = x_1^2[b + c(4x_1 - 3) + d(12x_1^2 - 16x_1 + 5)].$$

При $x_1 \to 0$ или $x_1 \to 1$ соответственно получаем

$$\lg \gamma_1^\circ = b - c + d; \quad \lg \gamma_2^\circ = b + c - d.$$

Таким образом, уравнения Редлиха—Кистера могут быть использованы не только для описания концентрационной зависимости термодинамических функций, но и для оценки предельных значений коэффициентов активности компонентов.



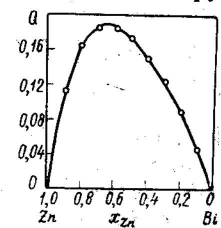


Рис. 20. Зависимость Q-функции от состава для систем с отрицательными (Cd—Sb, 923 К) и положительными (Zn—Bi, 823 К) отклонениями от идеального поведения. Точки — экспериментальные данные; кривые — по интерполяционному уравнению

Обработка большого числа экспериментальных данных, относящихся к жидким металлическим системам с самым различным характером взаимодействия между компонентами, показала, что зависимость Q-функции от состава (рис. 20) хорошо описывается уравнением (21).

В работах Бонье для выражения зависимости $\lg \gamma_1$ или $\Delta \overline{H}_1$ от состава использовались полиномы

$$f(x_1) = \alpha(1-x_1)^3 + \beta(1-x_1)^2;$$

$$f(x_1) = \alpha(1-x_1)^4 + \beta(1-x_1)^3 + \gamma(1-x_1)^2;$$

$$f(x_1) = \alpha(1-x_1)^5 + \beta(1-x_1)^4 + \gamma(1-x_1)^3 + \delta(1-x_1)^2,$$

где α, β, γ, δ — коэффициенты полиномов.

Пригодность полинома оценивалась исходя из того, что разность между экспериментальными и вычисленными значениями должна быть минимальной, за исключением отдельных выпадающих точек. Далее, минимальным должно быть число последовательных точек, имеющих отклонение одного и того же знака, и минимальным должно быть число изменений кривизны кривой. Для выражения концентрационной зависимости $\lg \gamma_1$ и $\Delta \overline{H}_1$ посредством степенных рядов наиболее подходящим оказался полином четвертой степени.

Хорошее описание экспериментальных данных, особенно для $\lg \gamma_1$ (рис. 21), получено при использовании уравнения вида

$$f(x_1) = A_0 + A_1x_1 + A_2x_1^2 + A_3x_1^3 + A_4x_1^4,$$

что аналогично одному из ранее приведенных выражений.

Крупковским путем решения уравнения Гиббса—Дюгема получены следующие уравнения:

$$\ln \gamma_1 = \alpha(1-x_1)^m;$$

$$\ln \gamma_2 = \alpha\left[(1-x_1)^m - \frac{m}{m-1}(1-x_1)^{m-1} + \frac{1}{m-1}\right],$$

где α и m — величины, определяемые для данной бинарной системы на основании экспериментальных данных. Для учета температурной зависимости коэффициента активности эти выражения принимают вид

$$\ln \gamma_1 = \frac{\alpha}{T^k}(1-x_1)^m;$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{\alpha}{T^k} \times$$

$$\times\left[(1-x_1)^m - \frac{m}{m-1}(1-x_1)^{m-1} + \frac{1}{m-1}\right].$$

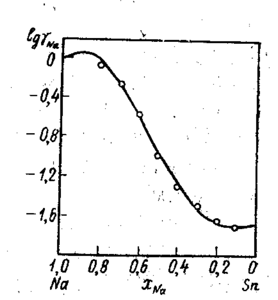


Рис. 21. Выражение зависимости $\lg \gamma_{Na} = f(x_{Na})$ с помощью полинома четвертой степени (Na—Sn, 850 К). Точки — экспериментальные данные; кривая — по интерполяционному уравнению

Значения k определяются также экспериментально. Эти уравнения можно применять лишь при очень умеренных отклонениях бинарной системы от идеальной.

Для аппроксимации зависимостей термодинамических свойств от состава могут быть использованы различные ортогональные функции, прежде всего алгебраические ортогональные полиномы (например, полиномы Лежандра).

В работах Г. Ф. Воронина отмечается, что трудности, возникающие при аналитическом описании термодинамических свойств растворов, в значительной степени связаны с нелокальным характером описания и выход следует искать на пути сужения интервала изменения параметров состояния раствора. При этом можно надеяться, что модель функциональной зависимости термодинамического свойства сильно упростится и станет универсальной. Исходя из этих предпосылок, целесообразно использовать сплайны, т. е. функции, составленные по определенной системе из кусков, каждый из которых является многочленом невысокой степени. Если

на отрезке $[a, b]$ заданы n значений аргумента x_2 ($a = x_2^{(1)} < x_2^{(2)} < \ldots < x_2^{(n)} = b$) и соответствующие значения функции $y_2^{(1)}, y_2^{(2)} \ldots y_2^{(n)}$, то кубическим сплайном, описывающим функцию $y = f(x_2)$, называют функцию $\mathrm{Sp}(x_2)$, которая непрерывна на отрезке $[a, b]$ вместе со своими первой и второй производными, является на каждом из отрезков $x_2^{(i)} \leqslant x_2 \leqslant x_2^{(i+1)}$ $(i = 1, 2, \ldots, n-1)$ полиномом третьей степени и удовлетворяет условию

$$\mathrm{Sp}(x_2^{(i)}) = y^{(i)} \quad (i = 1, 2, \ldots, n)^*.$$

Часто в справочниках и статьях даются таблицы сглаженных значений термодинамических функций бинарных сплавов в равноотстоящих точках (узлах), число которых обычно выбирается равным 11 («шаг» по составу 0,1 мольной доли) или 21 («шаг» 0,05 мольной доли). Для адекватного описания экспериментальных данных сплайнами требуется обычно меньшее количество равноотстоящих узлов (5—6). Если отказаться от равноотстоящих узлов и перейти к их рациональному подбору, то число узлов, достаточное для представления исходных данных, может быть еще меньше.

Сплайны могут описывать концентрационную зависимость как интегральных, так и парциальных термодинамических функций.

При аналитическом представлении термодинамических функций с помощью сплайнов во всех случаях речь шла об аппроксимации функций только одной переменной (состава). Несомненно перспективным является применение сплайнов для одновременного выражения зависимости термодинамических свойств от состава и температуры (многомерные сплайны).

§ 7. Расчет термодинамических характеристик жидкого сплава на основании фазовой диаграммы

Выведенные в § 5 соотношения, естественно, позволяют решать и обратную задачу — рассчитать термодинамические характеристики жидкой фазы по данным о диаграмме состояния. Рассмотрим это на конкретных примерах.

Система олово—цинк относится к числу простых эвтектических, области образования твердых растворов пренебрежимо малы, кристаллизуются практически чистые компоненты (рис. 22). Температуры плавления олова и цинка равны со-

* Более подробно о сплайнах см.: Стечкин С. Б., Субботин Ю. Н. Сплайны в вычислительной математике. — М.: Наука, 1976.

ответственно 505,2 и 692,6 К, теплоты плавления 7,07 и 7,28 кДж/моль.

Возьмем какую-либо точку на кривой ликвидуса. При $x_{\mathrm{Zn}} = 0{,}5965$ $T = 621{,}3$ К. Равновесие в этом случае можно записать так:

$$\mathrm{Zn}(\text{ж},\ x_{\mathrm{Zn}}^{\text{ж}} = 0{,}5965) \rightleftarrows \mathrm{Zn}(\text{т},\ x_{\mathrm{Zn}}^{\text{т}} = 1).$$

В любой точке вдоль цинковой ветви кривой ликвидуса $\mu_{\mathrm{Zn}}^{\text{ж}} = \mu_{\mathrm{Zn}}^{\text{т}}$. Таким образом, для записанного равновесия $\Delta G = 0$ ($T = 621{,}3$ К). Рассмотрим следующую схему:

$$\mathrm{Zn}(\text{т}, x_{\mathrm{Zn}}=1) \xrightarrow{\mathrm{I}} \mathrm{Zn}(\text{ж}, x_{\mathrm{Zn}}=0{,}5965)$$
$$\mathrm{Zn}(\text{т}, x_{\mathrm{Zn}}=1) \xrightarrow{\mathrm{II}} \mathrm{Zn}(\text{ж}, x_{\mathrm{Zn}}=1) \xrightarrow{\mathrm{III}} \mathrm{Zn}(\text{ж}, x_{\mathrm{Zn}}=0{,}5965)$$

Изменение энергии Гиббса для процесса I, как только что указывалось, равно нулю. Процесс II соответствует плавлению чистого цинка при $T < T_{\mathrm{Zn}}^{\text{пл}}$. В этом случае $\Delta G \neq 0$ и, как уже обсуждалось, равно:

$$\Delta G^{\text{пл}} = \Delta H_{\mathrm{Zn}}^{\text{пл}} - T\,\Delta S_{\mathrm{Zn}}^{\text{пл}} =$$
$$= T_{\mathrm{Zn}}^{\text{пл}}\,\Delta S_{\mathrm{Zn}}^{\text{пл}} - T\,\Delta S_{\mathrm{Zn}}^{\text{пл}} =$$
$$= \Delta S_{\mathrm{Zn}}^{\text{пл}}(T_{\mathrm{Zn}}^{\text{пл}} - T) =$$
$$= \frac{7280}{692{,}6}(692{,}6 - T) = 10{,}51\,(692{,}6 - T).$$

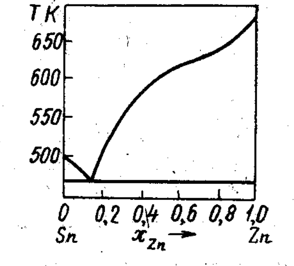


Рис. 22. Диаграмма состояния системы Sn—Zn

Для температуры 621,3 К $\Delta G^{\text{пл}} = 749{,}4$ Дж/моль. Процесс III соответствует переносу цинка из чистого жидкого цинка в сплав соответствующего состава. В этом случае изменение энергии Гиббса соответствует парциальной мольной энергии цинка в жидком сплаве ($\Delta\overline{G}_{\mathrm{Zn}}$). Для обсуждаемого цикла

$$\Delta G^{\mathrm{I}} = \Delta G^{\mathrm{II}} + \Delta G^{\mathrm{III}}.$$

Таким образом,

$$\Delta\overline{G}_{\mathrm{Zn}} = RT \ln a_{\mathrm{Zn}} = -\Delta G_{\mathrm{Zn}}^{\text{пл}} = -10{,}51\,(692{,}6 - T).$$

При $T = 621{,}3$ К $\Delta\overline{G}_{\mathrm{Zn}} = -749{,}4$ Дж/моль. Результаты расчетов для ряда температур представлены в табл. 2.

Ветвь кривой ликвидуса, где кристаллизуется олово, как видно из рис. 22, невелика, однако и в этом случае вдоль

Таблица 2

Температуры начала кристаллизации сплавов цинка с оловом и термодинамические характеристики цинка в жидких сплавах системы олово — цинк

$x_{Zn}^{ж}$	T, K	$\Delta\overline{G}_{Zn}$, Дж/моль	a_{Zn}	γ_{Zn}
1,0000	692,6	0,0	1,0	1,0
0,9819	683,5	—95,6	0,983	1,001
0,9315	666,9	—270,1	0,952	1,022
0,8121	648,5	—463,5	0,918	1,130
0,7220	638,1	—572,8	0,898	1,243
0,5965	621,3	—749,4	0,865	1,450
0,4935	608,7	—881,8	0,840	1,702
0,4062	585,6	—1124,6	0,794	1,954
0,3079	554,2	—1154,6	0,729	2,369
0,2293	519,8	—1816,1	0,657	2,865
0,1931	501,9	—2004,3	0,619	3,204

ветви термодинамические характеристики олова в жидких сплавах могут быть рассчитаны аналогичным образом.

Система кадмий—цинк (рис. 23) также относится к числу эвтектических, но в этом случае следует учитывать наличие областей твердых растворов. Так, например, при 619 K жидкий сплав находится в равновесии уже не с чистым цинком, а с твердым раствором на основе цинка. Составы равновесных фаз при этой температуре $x_{Zn}^{ж} = 0{,}762$, $x_{Zn}^{т} = 0{,}984$. Общая схема рассматриваемых процессов несколько усложняется:

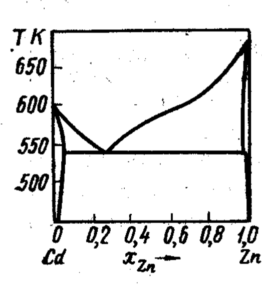


Рис. 23. Диаграмма состояния системы Cd—Zn

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{Zn}\ (\text{т},\ x_{Zn}=1) & \xrightarrow{\mathrm{I}} & \mathrm{Zn}\ (\text{т},\ x_{Zn}=0{,}984) \\ \downarrow \mathrm{III} & & \downarrow \mathrm{II} \\ \mathrm{Zn}\ (\text{ж},\ x_{Zn}=1) & \xrightarrow[\mathrm{IV}]{} & \mathrm{Zn}\ (\text{ж},\ x_{Zn}=0{,}762) \end{array}$$

Изменение энергии Гиббса процесса I соответствует переносу цинка из чистого твердого цинка в твердый раствор, т. е. представляет собой парциальную мольную энергию Гиббса $\Delta\overline{G}_{Zn}^{т}$ в твердом растворе. В общем случае $\Delta\overline{G}_{Zn}^{т} = RT\ln a_{Zn}^{т} = RT\ln \gamma_{Zn}^{т}x_{Zn}^{т}$. Учитывая, что область твердого

раствора невелика, без существенной ошибки можно принять, что $\gamma_{Zn}^{т} = 1$ и $\Delta\overline{G}_{Zn}^{т} = RT\ln x_{Zn}^{т}$.

Изменение энергии Гиббса процесса II равно нулю, так как вдоль всей ветви ликвидуса $\mu_{Zn}^{т} = \mu_{Zn}^{ж}$. Изменение энергии Гиббса процесса III соответствует плавлению цинка при $T < T_{Zn}^{пл}$ и рассчитывается, как и в предыдущем примере:

$$\Delta G_{Zn}^{пл} = \Delta S_{Zn}^{пл}(T_{Zn}^{пл} - T) = 10{,}51(692{,}6 - T).$$

Для температуры 619 K $\Delta G_{Zn}^{пл} = 773{,}5$ Дж/моль.

Изменение энергии Гиббса процесса IV соответствует парциальной мольной энергии Гиббса цинка в жидком сплаве $\Delta\overline{G}_{Zn}^{ж}$. В рассмотренном цикле

$$\Delta G_{I} + \Delta G_{II} = \Delta G_{III} + \Delta G_{IV}.$$

Иными словами,

$$\Delta\overline{G}_{Zn}^{ж} = RT\ln a_{Zn}^{ж} = -\Delta G_{Zn}^{пл} + \Delta\overline{G}_{Zn}^{т} = -10{,}51(692{,}6 - T) + RT\ln x_{Zn}^{т}.$$

Результаты расчетов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Составы жидкой и твердой фаз и термодинамические характеристики цинка в сплавах системы кадмий — цинк

T, K	$x_{Zn}^{ж}$	$x_{Zn}^{т}$	$\Delta\overline{G}_{Zn}^{т}$, Дж/моль	$\Delta\overline{G}_{Zn}^{ж}$, Дж/моль
692,6	1,0	1,0	0,0	0,0
655,9	0,9128	0,9890	—58,6	—443,5
639,2	0,8532	0,9855	—75,3	—636,0
618,3	0,7586	0,9844	—79,5	—857,7
599,9	0,6392	0,9845	—79,5	—1054
586,5	0,5312	0,9850	—75,3	—1188
581,4	0,5010	0,9852	—71,1	—1238
574,3	0,4491	0,9855	—71,1	—1314
560,6	0,3629	0,9862	—66,9	—1452
555,0	0,3388	0,9865	—62,8	—1506
542,2	0,2894	0,9873	—58,6	—1636

При записи уравнения (14) принималось во внимание различие в теплоемкостях жидкой и твердой фаз, но не учитывалась зависимость теплоемкости от температуры. При последующих расчетах мы вообще не принимали во внимание,

что теплота и энтропия плавления зависят от температуры. Рассмотрим этот вопрос подробнее. При кристаллизации из жидкой фазы чистого твердого компонента *2* общее условие равновесия $\mu_2^{ж} = \mu_2^{т}$ можно записать следующим образом:

$$H_2^{\circ\,ж} + \int_{T_2^{пл}}^{T} C_{p2}^{ж} dT - TS_2^{\circ\,ж} - T \int_{T_2^{пл}}^{T} \frac{C_{p2}^{ж}}{T}\, dT + RT \ln a_2^{ж} =$$

$$= H_2^{\circ\,т} + \int_{T_2^{пл}}^{T} C_{p2}^{т} dT - TS_2^{\circ\,т} - T \int_{T_2^{пл}}^{T} \frac{C_{p2}^{т}}{T}\, dT. \qquad (24)$$

В этом уравнении $H_2^{\circ\,ж}$, $H_2^{\circ\,т}$, $S_2^{\circ\,ж}$, $S_2^{\circ\,т}$ — энтальпии и энтропии чистого компонента *2* в жидком и твердом состояниях при температуре его плавления. Поскольку $H_2^{\circ\,ж} - H_2^{\circ\,т} = \Delta H_2^{пл}$, $S_2^{\circ\,ж} - S_2^{\circ\,т} = \Delta S_2^{пл}$, $C_{p2}^{ж} - C_{p2}^{т} = \Delta C_{p2}$, уравнению (24) можно придать вид

$$RT \ln a_2^{ж} = \Delta \overline{G}_2 = \Delta H_2^{пл} \left(\frac{T - T_2^{пл}}{T_2^{пл}} \right) + \int_{T}^{T_2^{пл}} \Delta C_{p2}\, dT +$$

$$+ T \int_{T}^{T_2^{пл}} \frac{\Delta C_{p2} dT}{T}. \qquad (25)$$

Это же выражение можно записать и несколько поиному:

$$RT \ln a_2^{ж} = \Delta H_2^{пл} \left(\frac{T - T_2^{пл}}{T_2^{пл}} \right) +$$

$$+ T \int_{T_2^{пл}}^{T} \frac{dT}{T^2} \int_{T_2^{пл}}^{T} \Delta C_{p2} dT.$$

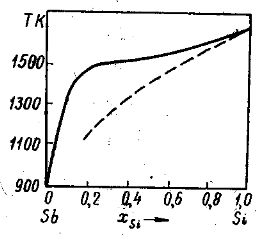


Рис. 24. Диаграмма состояния системы Sb—Si (пунктирная линия — расчет в приближении идеального раствора)

Рассмотрим систему сурьма—кремний (рис. 24). В твердом состоянии элементы не растворяются друг в друге. Поэтому активность кремния вдоль всей кривой его первичной кристаллизации может быть определена с помощью уравнения (25).

Для кремния температура плавления 1683 K, теплота плавления при этом 50,6 кДж/моль, теплоемкость жидкого кремния $(C_p^{ж})_{Si}$ равна 25,60 Дж/(моль·K), зависимость теплоемкости твердого кремния от температуры выражается уравнением $(C_p^{т})_{Si} = 23{,}93 + 2{,}47 \cdot 10^{-3} T - 4{,}14 \cdot 10^5 T^{-2}$ Дж/(моль·K). Величина $\Delta C_p = C_p^{ж} - C_p^{т}$ равна $\Delta C_p = 1{,}67 - 2{,}47 \cdot 10^{-3} T + 4{,}14 \cdot 10^5 T^{-2}$ Дж/(моль·K).

Результаты расчета активности и коэффициента активности кремния при температурах ликвидуса без учета ΔC_p (17) и с учетом ΔC_p (25) приведены в табл. 4.

Таблица 4

Термодинамические характеристики жидких сплавов системы сурьма — кремний

$x_{Si}^{ж}$	*T*, K	a_{Si}, уравнение (17)	γ_{Si}	a_{Si}, уравнение (25)	*T*, K уравнение (11)
1,0	1683	1,0	1,0	1,0	1683
0,9	1658	0,947	1,052	0,947	1635
0,8	1623	0,874	1,093	0,875	1586
0,7	1589	0,807	1,153	0,808	1532
0,6	1563	0,757	1,262	0,758	1476
0,5	1551	0,734	1,468	0,735	1414
0,4	1534	0,703	1,758	0,704	1345
0,3	1515	0,668	2,227	0,670	1266
0,2	1488	0,621	3,105	0,623	1169
0,1	1363	0,425	4,250	0,428	—

Как видно из табл. 4, учет ΔC_p практически не влияет на рассчитываемую активность кремния. В то же время вычисление кривой ликвидуса (поведение жидкого сплава Sb—Si примем идеальным по уравнению (11)) ведет к значительным отклонениям от экспериментальной кривой (см. рис. 24). Это и не удивительно, так как в системе наблюдаются довольно значительные положительные отклонения от идеального поведения.

Существенным недостатком метода расчета термодинамических свойств на основании фазовой диаграммы является невозможность получить данные для одной температуры, так как все расчеты ведутся вдоль линии ликвидуса. В связи с этим часто пользуются приближением регулярного раствора, согласно которому величина $RT \ln \gamma_i$ равна $\Delta \overline{H}_i$ и не зависит от температуры.

Напомним, что для регулярного раствора $\Delta H = x_1 x_2 \Omega$, где Ω — параметр, рассчитываемый на основании экспериментальных данных. В литературе этот параметр часто называют энергией взаимообмена, применяя различные бук-

венные обозначения (ω, α, W и др.). Параметр Ω может характеризовать либо жидкую ($\Omega^{ж}$), либо твердую ($\Omega^{т}$) фазы.

В общем случае ($i = 1, 2$)

$$\Delta\overline{H}_i = (1-x_i)^2\Omega;$$

$$\Delta\overline{G}_i = (1-x_i)^2\Omega + RT\ln x_i;$$

$$\ln\gamma_i = (1-x_i)^2\frac{\Omega}{RT}.$$

По аналогии с уравнением (8) для случая, когда жидкая фаза представляет собой регулярный раствор и кристаллизуется чистый компонент, можно записать:

$$\mu_1^{\circ\,т} + \Delta H_i^{пл} - T\frac{\Delta H_i^{пл}}{T_i^{пл}} + RT\ln x_i + (1-x_i)^2\Omega^{ж} = \mu_i^{\circ\,т};$$

$$\Omega^{ж} = -\frac{\Delta H_i^{пл}\left(1-\frac{T}{T_i^{пл}}\right) + RT\ln x_i}{(1-x_i)^2}. \qquad (26)$$

Более сложным оказывается случай, если в системе наблюдается неограниченная взаимная растворимость и обе фазы — жидкую и твердую — рассматривают в приближении регулярных растворов. Уравнение (26) принимает вид

$$\mu_i^{\circ\,т} + \Delta H_i^{пл} - T\frac{\Delta H_i^{пл}}{T_i^{пл}} + RT\ln x_i^{ж} + (1-x_i^{ж})^2\Omega^{ж} =$$
$$= \mu_i^{\circ\,т} + RT\ln x_i^{т} + (1-x_i^{т})^2\Omega^{т}. \qquad (27)$$

Отсюда получаем

$$\ln\frac{x_i^{т}}{x_i^{ж}} = \frac{1}{RT}\left[\Delta H_i^{пл}\left(\frac{T_i^{пл}-T}{T_i^{пл}}\right) + (1-x_i^{ж})^2\Omega^{ж} - (1-x_i^{т})^2\Omega^{т}\right].$$

§ 8. Двухфазные равновесия жидкость — жидкость

В том случае, если зависимость энергии Гиббса от состава выражается кривой, знак кривизны которой изменяется (см. рис. 5), то в системе наблюдается расслаивание раствора на две фазы. Наиболее распространенными фазовыми диаграммами для систем с областью расслаивания являются диаграммы с нормальной монотектикой и с «вырожденной» монотектикой (рис. 25). Последний термин аналогичен термину «вырожденная эвтектика», когда эвтектическая точка совпадает с точкой чистого компонента. Иными словами, термин «вырожденная монотектика» обозначает, что в пределах точности эксперимента не удается зафиксировать различие между температурой плавления компонента и температурой монотектики. В этом случае расслаивание наблюдается во всем интервале составов. Возможен и более сложный вид диаграмм состояния для систем с расслаиванием.

Рассмотрим концентрационную зависимость парциальных термодинамических функций при наличии области гетерогенности (рис. 26). На границах областей гомогенности $\mu_1^{\alpha} = \mu_1^{\gamma}$ и $\mu_1^{\gamma} = \mu_1^{\beta}$. Соответственно $\mu_1^{\alpha} = \mu_1^{\gamma} = \mu_1^{\beta}$.

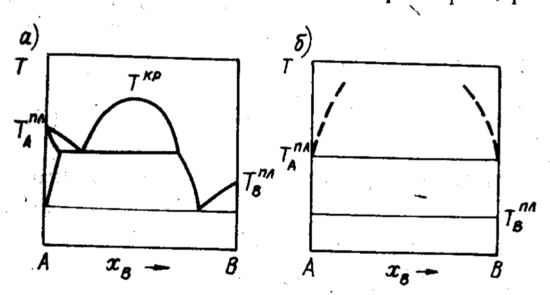


Рис. 25. Фазовые диаграммы систем с нормальной монотектикой (*а*) и «вырожденной» монотектикой (*б*)

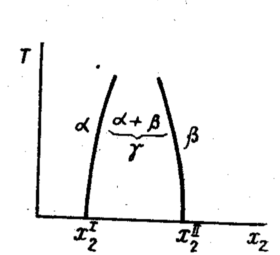


Рис. 26. Границы фазовых областей на диаграмме температура — состав

Химический потенциал компонента и, соответственно, его парциальная мольная энергия Гиббса равны между собой в сосуществующих фазах, внутри области расслаивания величина μ_1^{γ} ($\Delta\mu_1^{\gamma}$, $\Delta\overline{G}_1^{\gamma}$) постоянна. Сложнее обстоит вопрос с парциальной мольной энтропией компонента. Она необязательно одинакова для данного компонента в сосуществующих фазах. Это относится, естественно, и к парциальной мольной энтальпии компонента. Равенство $\Delta\mu_1^{\alpha} = \Delta\mu_1^{\gamma}$ справедливо вдоль всей границы между фазой α и двухфазной областью α + β. Продифференцируем это равенство по температуре:

$$\frac{d\Delta\mu_1^{\alpha}(x,\ T)}{dT} = \frac{d\Delta\mu_1^{\gamma}}{dT}. \qquad (28)$$

Величина $d\Delta\mu_1^{\gamma}/dT$ относится к двухфазной области и не зависит от состава:

$$\frac{d\Delta\mu_1^{\gamma}}{dT} = \left(\frac{\partial\Delta\mu_1^{\gamma}}{\partial T}\right)_p = -\Delta\overline{S}_1^{\gamma}. \qquad (29)$$

Величина $\Delta\mu_1^{\alpha}$ в области гомогенности и на ее границе зависит не только от температуры, но и от состава. Поэтому

дифференцирование левой части уравнения (30) следует выполнить как дифференцирование сложной функции вдоль границы гомогенности фазы α. Температура является независимой переменной, а граничный состав фазы $x = x_{гр}$ в общем случае зависит от температуры *. Тогда

$$\frac{d\Delta\mu_1^\alpha(x, T)}{dT} = \left(\frac{\partial\Delta\mu_1^\alpha}{\partial T}\right)_{p,\, x=x_{гр}} + \left(\frac{\partial\Delta\mu_1^\alpha}{\partial x}\right)_{p,\, T=T_{гр}} \frac{dx_{гр}}{dT}. \quad (30)$$

Частная производная от относительного химического потенциала компонента *1* по температуре при постоянных давлении и составе представляет собой парциальную мольную энтропию компонента *1* в фазе α на границе области гомогенности, взятую с обратным знаком:

$$\left(\frac{\partial\Delta\mu_1^\alpha}{\partial T}\right)_{p,\, x=x_{гр}} = -\Delta\overline{S}_1^\alpha. \quad (31)$$

На основании уравнений (29), (30) и (31) можно записать:

$$\Delta\overline{S}_1^{\text{I}} = \Delta\overline{S}_1^\alpha - \left(\frac{\partial\Delta\mu_1^\alpha}{\partial x}\right)_{p,\, T=T_{гр}} \frac{dx_{гр}}{dT}.$$

Таким образом, парциальная мольная энтропия компонента *1* в двухфазной области отличается от парциальной мольной энтропии того же компонента в фазе α на границе ее гомогенности на слагаемое

$$\left(-\frac{\partial\Delta\mu_1^\alpha}{\partial x}\right)_{p,\, T=T_{гр}} \frac{dx_{гр}}{dT}.$$

Это слагаемое представляет собой скачок $\Delta\overline{S}_1$ на фазовой границе. В двухфазной области $\Delta\overline{S}_1$ сохраняет постоянное значение. Соответственно, парциальная мольная энтальпия смешения претерпевает скачок, равный

$$T\left(\frac{\partial\mu_1^\alpha}{\partial x}\right)_{p,\, T=T_{гр}} \frac{dx_{гр}}{dT}.$$

Если $dx_{гр}/dT = 0$, т. е. граница двухфазной области вертикальна, то скачки парциальных мольных энтропии и энтальпии на фазовой границе равны нулю:

$$\Delta\overline{S}_1^\alpha = \Delta\overline{S}_1^{\text{I}}; \quad \Delta\overline{H}_1^\alpha = \Delta\overline{H}_1^{\text{I}}.$$

Все вышеизложенное, естественно, справедливо не только для систем с расслаиванием, но для любых границ раздела между гомогенной и гетерогенной областями.

* Более подробно об этом см.: Воронин Г. Ф. — В кн.: Современные проблемы физической химии, т. 9. — М.: Изд-во МГУ, 1976, с. 29—48.

Постоянство химического потенциала в двухфазной области ведет и к постоянству активности компонента. Изотермы активности для типичных систем с областью расслаивания приведены на рис. 27.

Система всегда устойчива по отношению к разделению на две фазы, если она идеальна, и неустойчивость возможна лишь в тех случаях, когда коэффициенты активности достаточно сильно отличаются от единицы. Как видно из рис. 27, к расслаиванию ведут положительные отклонения от идеального поведения. Допустим, что раствор ведет себя как регулярный:

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT\ln(1-x_2) + \Omega x_2^2. \quad (32)$$

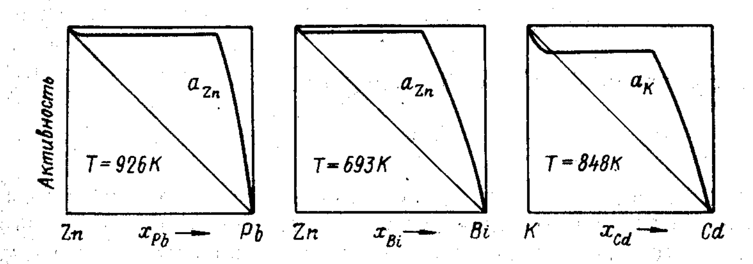


Рис. 27. Изотермы активности типичных систем с областью расслаивания

Дифференцируя уравнение (32), получаем

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_2}\right)_{p,\, T} = -\frac{RT}{1-x_2} + 2x_2\Omega. \quad (33)$$

Для того чтобы система находилась в равновесном состоянии, устойчивом по отношению к разделению на две фазы, в соответствии с уравнением (4) необходимо, чтобы

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_2}\right)_{p,\, T} < 0, \quad \frac{2\Omega}{RT} < \frac{1}{x_2(1-x_2)}. \quad (34)$$

Если отношение Ω/RT положительно и достаточно велико, то последнее неравенство может выполняться не при всех составах. Поскольку максимальным значением $x_2(1-x_2)$ является 0,25, минимальное значение $1/x_2(1-x_2)$ равно 4. Поэтому для всех значений $2\Omega/RT > 4$ должна существовать область составов, в которой неравенство (34) не выполняется. В этой области система распадается на две фазы.

При критической температуре $T^{кр}$ (см. рис. 25) горизонтальный отрезок на кривых $\mu_1 = f(x_2)$ и на кривых $a_1 = f(x_2)$,

наблюдаемый в двухфазной области, вырождается в точку перегиба:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2}\right)_{p,\,T^{\text{кр}}} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x_2^2}\right)_{p,\,T^{\text{кр}}} = 0.$$

Уравнение (33) можно записать так:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2}\right)_{p,\,T^{\text{кр}}} = -\frac{RT^{\text{кр}}}{1 - x_2^{\text{кр}}} + 2\Omega x_2^{\text{кр}} = 0, \qquad (35)$$

где $x_2^{\text{кр}}$ — критический состав, т. е. состав, соответствующий точке перегиба на кривой $\mu_1 = f(x_2)$.

Соответственно

$$\left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x_2^2}\right)_{p,\,T^{\text{кр}}} = -\frac{RT^{\text{кр}}}{\left(1 - x_2^{\text{кр}}\right)^2} + 2\Omega = 0. \qquad (36)$$

Из уравнений (35) и (36) следует:

$$x_2^{\text{кр}} = 0{,}5; \quad T^{\text{кр}} = \frac{\Omega}{2R}.$$

Таким образом, для регулярного раствора критическая точка соответствует эквимольной смеси компонентов. Кроме того, в этом случае всегда речь идет о верхней критической температуре расслоения, так как при $T > T^{\text{кр}}$ неравенство (34) всегда выполняется и фаза является устойчивой независимо от состава.

На кривой равновесного существования двух слоев (I и II) должны выполняться условия $\mu_1^{I} = \mu_1^{II}$ и $\mu_2^{I} = \mu_2^{II}$.

Учитывая уравнение (32), можно записать ($i = 1,\ 2$):

$$\mu_i^{\circ} + RT \ln x_i^{I} + (1 - x_i^{I})^2\Omega = \mu_i^{\circ} + RT \ln x_i^{II} + (1 - x_i^{II})\Omega.$$

Отметим, что если система распадается на две фазы, то μ_i° имеет одно и то же значение в обоих слоях.

Таким образом,

$$\ln \frac{x_i^{I}}{x_i^{II}} = \frac{\Omega}{RT}\left[(1 - x_i^{II})^2 - (1 - x_i^{I})^2\right]. \qquad (37)$$

Это уравнение связывает между собой составы равновесных фаз.

Представляет интерес рассмотреть распределение третьего компонента между двумя несмешивающимися фазами. Пусть компоненты A и B образуют систему из двух жидких фаз (фазы I и II). Если добавим третий компонент C, который распределится между фазами, то при равновесии $\mu_C^{I} = \mu_C^{II}$ или

$$a_C^{I} = a_C^{II}, \quad \gamma_C^{I} x_C^{I} = \gamma_C^{II} x_C^{II}, \qquad (38)$$

где x_C^{I} и x_C^{II} — содержания компонента C в равновесных фазах (рис. 28); a_C^{I} и a_C^{II} — активности компонента C, а γ_C^{I} и γ_C^{II} — коэффициенты активности. При увеличении содержания компонента C взаимная растворимость A в B и B в A возрастает.

В уравнении (38) отношение x_C^{I}/x_C^{II} обычно называют коэффициентом распределения:

$$x_C^{I}/x_C^{II} = K = \gamma_C^{II}/\gamma_C^{I}.$$

Коэффициенты активности γ_C^{I} и γ_C^{II}, а следовательно, и коэффициент распределения K зависят в общем случае не только от температуры, но и от содержания компонента C в равновесных фазах.

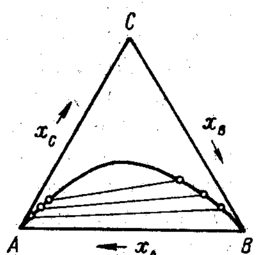


Рис. 28. Изотерма взаимной растворимости компонентов (точки — составы сосуществующих фаз)

Как известно, при малых содержаниях растворенного вещества его парциальное давление пропорционально мольной доле (закон Генри): $p_i = K'_{\Gamma} x_i$ при $x_i \to 0$.

Так как отношение $p_i/p_i^{\circ} = a_i$, то можно записать: $a_i = K'_{\Gamma} x_i / p_i^{\circ} = K_{\Gamma} x_i$ при $x_i \to 0$.

Линейная зависимость между a_i и x_i указывает, что в области малых значений x_i коэффициент активности γ_i сохраняет постоянное значение и равен предельному значению при бесконечном разбавлении γ_i°. Область выполнения закона Генри имеет различную протяженность, зависящую от характера межчастичного взаимодействия. Если компонент C следует закону Генри в обоих сосуществующих фазах, то величина коэффициента распределения не зависит от концентрации: $K = (\gamma_C^{\circ})^{II}/(\gamma_C^{\circ})^{I}$.

В качестве примера может служить распределение серебра между цинком и свинцом. При содержании серебра до $x_{Ag} = 0{,}05$ для каждой из фаз выполняется закон Генри.

Глава 2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ФАЗ

§ 9. Методы экспериментального исследования термодинамических свойств твердых сплавов

Реальные твердые системы могут содержать: твердые растворы, интерметаллические соединения, двухфазные области. В задачу экспериментального исследования термоди-

намических свойств системы входит в первую очередь определение парциальной мольной энергии Гиббса одного из компонентов как функции состава и температуры для всех областей диаграммы состояния. Это дает возможность рассчитать парциальные мольные энтропию и энтальпию для данного компонента и с помощью уравнения Гиббса—Дюгема определить интегральные термодинамические характеристики системы.

Знание интегральных термодинамических функций ΔG, ΔH, ΔS позволяет количественно судить об устойчивости той или иной фазы в данных условиях. Анализ концентрационной зависимости $\Delta\overline{G}_i$ и $\Delta\overline{S}_i$ дает ценные сведения об упорядочении в фазах переменного состава. Особенно структурно-чувствительной термодинамической функцией является парциальная мольная энтропия смешения.

Термодинамические данные могут быть непосредственно использованы для построения и уточнения фазовых границ на диаграмме состояния. Зависимость $\Delta\overline{G}_i = f(x_i)$ при постоянной температуре, плавная в пределах области гомогенности, претерпевает излом при переходе через фазовую границу. В пределах двухфазной области величина $\Delta\overline{G}_i$ при постоянной температуре не зависит от состава.

В простой бинарной эвтектической системе с пренебрежимо малой взаимной растворимостью компонентов ниже линии солидуса величины $\Delta\overline{G}_1$ и $\Delta\overline{G}_2$ равны нулю, так как в смеси любого состава в качестве самостоятельной фазы имеются чистые компоненты.

Если во всей области составов образуется твердый раствор, то зависимости $\Delta\overline{G}_1 = f(x_2)$ и $\Delta\overline{G}_2 = f(x_2)$ для твердой фазы принципиально не отличаются от соответствующих кривых для жидкой фазы. Взаимное положение кривых регулируется соотношением Гиббса—Дюгема:

$$x_1 d\Delta\overline{G}_1 + x_2 d\Delta\overline{G}_2 = 0. \qquad (39)$$

Рассмотрим случай образования первичных твердых растворов на основе чистых компонентов (рис. 29). Горизонтальный участок на кривой $\Delta\overline{G}_2 = f(x_2)$ соответствует двухфазной области разрыва растворимости (область $\alpha+\beta$). Следует отметить, что наличие двухфазной области не служит препятствием для применения уравнения (39), которое справедливо во всем интервале составов.

Определенную трудность для понимания представляет случай образования интерметаллического соединения, когда область гомогенности настолько узка, что экспериментально не выявлена. Формально оказывается, что при одном и том же составе образующаяся промежуточная фаза может находиться в равновесии с любой из двух других фаз, каждая из которых имеет свои значения химического потенциала. Равновесие такого рода невозможно. Если же имеется область гомогенности, зависимость $\Delta\overline{G}_i$ от состава внутри нее имеет вид плавной кривой (рис. 30). Для точно стехиометрического соединения, не обладающего установленной областью гомогенности, значения $\Delta\overline{G}_i$ определять не следует.

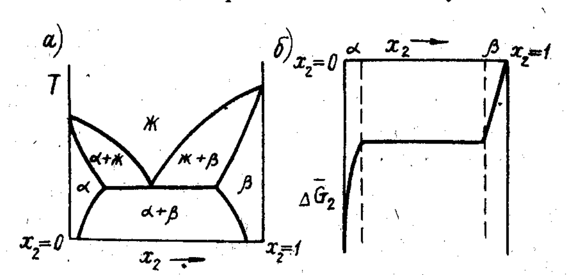


Рис. 29. Система с ограниченной взаимной растворимостью компонентов: *а* — диаграмма состояния; *б* — изотерма $\Delta\overline{G}_2 = f(x_2)$

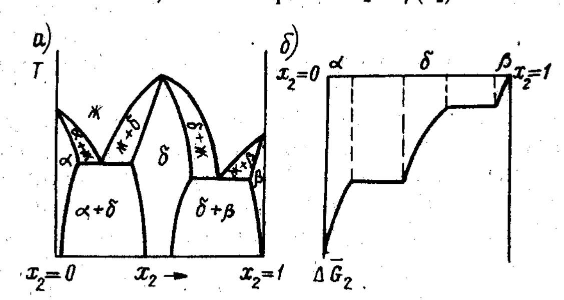


Рис. 30. Система с образованием интерметаллического соединения при наличии области гомогенности: *а* — диаграмма состояния; *б* — изотерма $\Delta\overline{G}_2 = f(x_2)$

Зависимость от состава $\Delta\overline{H}_i$ и $\Delta\overline{S}_i$ при наличии двухфазных областей обсуждалась выше. Отметим только, что для многих фаз граничные составы областей гомогенности слабо зависят от температуры и для небольших интервалов температур можно пренебречь скачками $\Delta\overline{H}_i$ и $\Delta\overline{S}_i$ на фазовых границах. Наличие скачков не приводит к осложнениям при использовании уравнения Гиббса—Дюгема для нахождения интегральных термодинамических функций, если экспериментально найдены значения парциальной мольной функции в зависимости от состава.

График зависимости $\Delta\overline{G}_i = f(T)$ при постоянном составе при переходе через фазовую границу претерпевает излом.

Геометрическое место изломов на кривых $\Delta\overline{G}_i = f(x_1)$ и $\Delta\overline{G}_i = f(T)$ представляет собой линию раздела фазовых областей на диаграмме состояния.

Термодинамические данные являются также критерием для проверки модельных представлений о строении твердых фаз. Результаты расчетов термодинамических величин, сделанных на основании какой-либо модели, должны согласовываться с экспериментальными данными.

Необходимо обратить внимание на следующее обстоятельство. В системе единиц СИ за единицу количества вещества принимается моль. Это необходимо учитывать в сложившейся системе обозначений. В термодинамике сплавов, особенно при рассмотрении интерметаллических соединений, интегральные характеристики ΔG, ΔH, ΔS относили либо к молю соединения, либо к грамм-атому. В последнем случае относящаяся к молю величина делилась на сумму стехиометрических коэффициентов в формуле соединения: например, для Mg_3Sb_2 на 5, а для $Na_{22}Ga_{39}$ на 61. Если в системе образуется ряд соединений (например, в системе Ba — Al имеются $BaAl_4$, $BaAl_2$, BaAl), то сравнивать между собой их интегральные термодинамические функции можно только, предварительно разделив ΔG или ΔH на сумму коэффициентов в формуле соединения.

В соответствии с требованиями системы СИ в данном пособии приняты следующие обозначения: для интегральных термодинамических функций ΔG и ΔH, относящихся к соединению A_mB_n, мы пользуемся единицей измерения кДж/моль соединения; для тех же функций, относящихся к молю сплава состава $A_{\frac{m}{m+n}}B_{\frac{n}{m+n}}$ $\left(\text{или } A_xB_{1-x}, \text{ где } x = \frac{m}{m+n},\ 1-x = \frac{n}{m+n}\right)$, мы пользуемся единицей кДж/моль сплава. То же относится к ΔS, где единицы Дж/(К·моль соединения) и Дж/(К·моль сплава). Грамм-атом как единица количества вещества системой СИ не предусматривается.

При исследованиях термодинамических свойств твердых сплавов наиболее широкое распространение получили разнообразные электрохимические методы.

Измерение ЭДС цепей с расплавленными электролитами

В основе метода лежит измерение ЭДС обратимо работающих гальванических цепей:

$$(-)\ Me_1 \left|\ \text{Электролит, содержащий ионы } Me_1^{z+}\ \right| Me_1, Me_2\ (+). \quad (40)$$

Исследуемый сплав Me_1, Me_2 в твердом состоянии, Me_1 — в твердом или жидком состоянии*. В качестве электролита преимущественно применяются расплавленные соли. Диффузионные процессы в твердых сплавах должны быть достаточно интенсивными для выравнивания поверхностных изменений концентрации. При исследовании твердых фаз время установления равновесия существенно больше, чем при исследовании жидких сплавов, и общая длительность эксперимента достигает обычно 120—180 часов. Критериями близости работы элемента к обратимой служат: постоянство ЭДС при постоянной температуре, ее воспроизводимость при циклах нагрев — охлаждение — нагрев и неизменное значение для сплавов разного состава, но находящихся в одной и той же гетерогенной области. Конструкции измерительных ячеек весьма разнообразны**, одна из них приведена на рис. 31. Имеется возможность изучать одновременно несколько сплавов, опыты ведутся в атмосфере инертного газа. Электроды-сплавы предпочтительно готовить из растертого в порошок сплава в специальной пресс-форме.

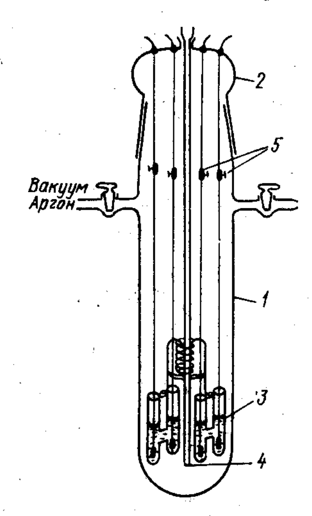


Рис. 31. Ячейка для измерения ЭДС цепей с твердыми сплавами и расплавленным электролитом: *1* — кварцевый цилиндр; *2* — шлиф из молибденового стекла с впаянными токоотводами; *3* — Н-образный прибор из кварцевого стекла; *4* — чехол для термопары; *5* — переходные клеммы

Наиболее распространенные электролиты — эвтектические смеси LiCl—KCl, NaI—KI, LiBr—KBr, $ZnCl_2$—KCl—NaCl и др., содержащие небольшое количество (до 5 мол.%) соли металла, участвующего в потенциалобразующем процессе. Типичные цепи:

$$(-)\ Fe(т)\,|\,FeCl_2,\ (LiCl + KCl)_{эвт}\,|\,Fe,\ Te(т)\ \ (+)$$
$$(-)\ Fe(т)\,|\,FeI_2,\ (NaI + KI)_{эвт}\,|\,Fe,\ Si(т)\ \ (+)$$
$$(-)\ Cd)\,(ж)\,|\,CdBr_2,\ (0{,}6LiBr + 0{,}4KBr)\,|\,CdTe,\ Te(т)\ \ (+)$$
$$(-)\ Cu(т)\,|\,CuCl,\ (0{,}50ZnCl_2 + 0{,}29KCl + 0{,}21NaCl)\,|\,Cu,\ Te(т)\ \ (+)$$

---

* Принципиальные основы метода рассмотрены в учебном пособии к первой части курса.

** См.: Гейдерих В. А., Никольская А. В., Васильева И. А. — В кн.: Соединения переменного состава / Под ред. Б. Ф. Ормонта. — Л.: Химия, 1969, с. 210—261.

Выбор того или иного расплавленного электролита обусловлен температурой эксперимента, возможными мешающими процессами. Так, например, применение хлоридного электролита при изучении системы Fe—Si не дало воспроизводимых результатов. Причиной этого может быть побочная реакция

$$2FeCl_2 + Si = SiCl_4 + 2Fe.$$

Анализ термодинамических данных для галогенидов железа и кремния показывает, что подобная реакция с йодидом железа идет в гораздо меньшей степени.

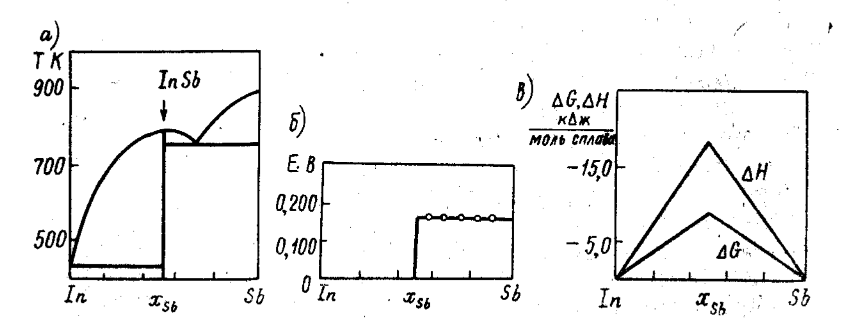


Рис. 32. Система индий — сурьма: диаграмма состояния (*а*), зависимость ЭДС цепи (*б*) и интегральных термодинамических характеристик (*в*) от состава

При исследовании низкоплавких сплавов методом ЭДС возможно применение глицериновых электролитов (температура 300...400 К):

$$(-)\ Tl\ (т)\,|\,TlCl,\ KCl,\ глицерин\,|\,Tl,\ Se\ (+)$$

Хлорид калия вводится для повышения электропроводности электролита.

Рассмотрим некоторые примеры применения метода ЭДС с расплавленными электролитами. При исследовании системы In—Sb измерялась ЭДС цепи:

$$(-)\ In\ (ж)\,|\,InCl,\ (LiCl + KCl)_{эвт}\,|\,InSb,\ Sb\ (т)\ (+)$$

Как видно из диаграммы состояния системы In—Sb (рис. 32, *а*), образуется только одно соединение и потому достаточно измерить ЭДС цепи со сплавами, лежащими в фазовой области InSb + Sb при температурах ниже эвтектической.

В цепи протекает процесс

$$In\ (ж) + Sb\ (т) = InSb\ (т) \qquad (41)$$

Зависимость ЭДС от состава имеет очень простой вид (рис. 32, *б*). Для всех составов, лежащих в одной фазовой области, зависимость $E = f(T)$ одна и та же, для ее выражения в виде уравнения

$$E = a + bT \qquad (42)$$

все данные могут обрабатываться совместно. Для рассматриваемой цепи в интервале температур (623...723) К

$$E = (0{,}3455 - 0{,}241 \cdot 10^{-3}\,T),\ В.$$

Для процесса (41) изменение энергии Гиббса равно

$$\Delta G = -zEF = -zF(a + bT).$$

В данном случае степень окисления ионов индия равна единице $z = 1$, $F = 96{,}483$ кДж/В (г·экв). Тогда для зависимости энергии Гиббса от температуры получаем: $\Delta G = -96{,}483(0{,}3455 - 0{,}241 \cdot 10^{-3}T) = -33{,}3 + 23{,}3 \cdot 10^{-3}T$ (в кДж/моль соединения).

Отсюда вытекает, что при температуре 700 К с учетом погрешности измерений $\Delta G_{700} = -17{,}0 \pm 0{,}2$ кДж/моль соединения, или $-8{,}5$ кДж/моль сплава (состав сплава: $In_{0.5}Sb_{0.5}$). Как известно, $\Delta H = -zFa$ и $\Delta S = zFb$, в рассматриваемом интервале температур ΔH и ΔS от температуры не зависят и, соответственно, равны $-16{,}7 \pm 0{,}8$ кДж/моль сплава и $-11{,}6 \pm 1{,}0$ Дж/(К·моль сплава). Для данной системы нет необходимости рассчитывать парциальные термодинамические функции, а затем находить интегральные величины. Протекающий в элементе процесс позволяет сразу же вычислить интегральные значения ΔG, ΔH и ΔS. К этому же заключению можно прийти и другим путем. Поскольку растворимость индия в твердой сурьме пренебрежимо мала и область гомогенности для соединения InSb практически не наблюдается, то в фазовой области InSb + Sb $\Delta\overline{G}_{Sb} = 0$ (рис. 32, *в*) и в выражении

$$\Delta G = x_{In}\,\Delta\overline{G}_{In} + x_{Sb}\,\Delta\overline{G}_{Sb}$$

второй член правой части уравнения становится равным нулю. Следовательно,

$$\Delta G = x_{In}\,\Delta\overline{G}_{In}.$$

Для соединения InSb интегральные величины ΔG, ΔH, ΔS, отнесенные к молю сплава, равны произведению мольной доли индия на соответствующую парциальную мольную величину при $x_{In} = 0{,}5$.

В ряде случаев при вычислении термодинамических характеристик образования интерметаллических соединений

по измерениям ЭДС необходимо комбинировать получаемые данные. Так, измерение ЭДС цепи

$$(-)\ Co\,|\,(LiCl + KCl)_{эвт},\ CoCl_2\,|\,CoSb_3,\ Sb\ (+)$$

позволяет рассчитать термодинамические характеристики процесса

$$Co + 3Sb = CoSb_3 \ldots \Delta G_1.$$

Измерение ЭДС цепи

$$(-)\ Co\,|\,(LiCl + KCl)_{эвт},\ CoCl_2\,|\,CoSb_3,\ CoSb_2\ (+)$$

дает термодинамические характеристики процесса

$$Co + 2CoSb_3 = 3CoSb_2 \ldots \Delta G_2.$$

С помощью ΔG_1 и ΔG_2 можно вычислить энергию Гиббса для процесса образования $CoSb_2$ из элементов

$$Co + 2Sb = CoSb_2 \ldots \Delta G_3.$$

Действительно, методом цикла легко показать, что

$$\Delta G_3 = \frac{2\Delta G_1 + \Delta G_2}{3}.$$

В более сложных случаях, особенно при наличии областей гомогенности, из измерений ЭДС рассчитываются парциальные мольные термодинамические характеристики и производится интегрирование уравнения Гиббса—Дюгема (39). Если из эксперимента известна зависимость $\Delta\overline{G}_1 = f(x_1)$ в интервале составов от $x_1 = 0$ до x_1, то удобной формой интегрирования уравнения Гиббса—Дюгема является следующая:

$$\Delta G = (1 - x_1) \int\limits_0^{x_1/1 - x_1} \Delta\overline{G}_1 d\left(\frac{x_1}{1 - x_1}\right). \qquad (43)$$

Интегрирование, особенно с учетом двухфазных областей, выполняется обычно графически. Уравнение (43) в такой же форме справедливо для других термодинамических функций (энтальпии, энтропии).

Если на диаграмме состояния системы при $x_1 \to 0$ имеется значительная область фазы переменного состава (например, первичный твердый раствор на основе компонента 2), то $\Delta\overline{G}_1 \to -\infty$, а $\Delta\overline{S}_1 \to +\infty$. В этом случае, как уже отмечалось для жидких сплавов*, могут возникнуть трудности при графическом интегрировании уравнения (43) в связи

* Интегрирование уравнения Гиббса — Дюгема для жидких сплавов рассмотрено в учебном пособии к первой части курса.

с необходимостью экстраполяции до $x_1 = 0$. Чтобы этого избежать, следует пользоваться избыточными термодинамическими функциями: $\Delta\overline{G}_1^{изб}$ и $\Delta\overline{S}_1^{изб}$ имеют в области разбавленных растворов постоянные значения, и трудностей с экстраполяцией до $x_1 = 0$ не возникает. Уравнение (43) примет вид

$$\Delta G^{изб} = (1 - x_1) \int\limits_0^{x_1/1 - x_1} \Delta\overline{G}_1^{изб} d\left(\frac{x_1}{1 - x_1}\right).$$

В равной степени в этом случае можно использовать другую интегральную форму уравнения Гиббса—Дюгема:

$$\Delta G^{изб} = (1 - x_1) \int\limits_0^{x_1} \frac{\Delta\overline{G}_1^{изб}}{(1 - x_1)^2} dx_1.$$

Измерения ЭДС цепей с твердыми электролитами

При исследовании термодинамических свойств сплавов в твердом состоянии в последнее время особенно широко применяются твердые электролиты с анионной проводимостью. Согласно Вагнеру, ЭДС элемента, состоящего из двух кислородсодержащих электродов и электролита, который обладает анионной проводимостью, равна

$$E = \frac{1}{2F} \int\limits_{\mu'_O}^{\mu''_O} t_i d\mu_O, \qquad (44)$$

где μ'_O и μ''_O — химические потенциалы кислорода по обе стороны электролита ($\mu'_O < \mu''_O$); F — число Фарадея, t_i — число переноса кислородных ионов в электролите. В качестве твердого электролита обычно используют диоксиды циркония или тория, стабилизированные оксидом кальция или оксидами редкоземельных металлов: $0{,}85ZrO_2 + 0{,}15CaO$, $0{,}85ThO_2 + 0{,}15La_2O_3$. Твердые растворы этих оксидов характеризуются искаженной флюоритной структурой с заполненной катионной и дефектной анионной подрешетками. Анионная проводимость обусловлена миграцией ионов кислорода через анионные вакансии под действием электрического поля и максимальна при содержании 15 мол.% CaO или La_2O_3, Y_2O_3. Всесторонние исследования указанных систем показали, что в широком интервале парциальных давлений и температур они обладают чисто анионной проводимостью, т. е. число переноса кислородных ионов близко

к единице. При соблюдении этого условия ($t_i = 1$) уравнение (44) упрощается:

$$E = \frac{1}{2F} (\mu''_O - \mu'_O).$$

Цепи с твердым электролитом применялись, в частности, при исследовании термодинамических свойств твердых сплавов системы Co—Zn (873...1173 К):

(—) Pt | (Co, Zn)т, ZnOт | ZrO_2 + CaO | O_2 | Pt (+)

В элементе протекает реакция Zn (твердый в сплаве) + + $^1/_2 O_2$ (воздух) = ZnO (твердый), изменение энергии Гиббса которой при температуре T равно

$$\Delta G = -zEF = \Delta G^\circ_{ZnO} + RT \ln \frac{a_{ZnO}}{a_{Zn} a_{O_2}^{1/2}}, \quad (45)$$

где E — ЭДС цепи, В; $z = 2$; ΔG°_{ZnO} — стандартная энергия Гиббса образования ZnO; a_{Zn} — активность цинка в твердом сплаве системы Co—Zn. Оксид цинка образует самостоятельную фазу и $a_{ZnO} = 1$. В свою очередь, $a_{O_2} = p$ (в воздухе). С учетом всего этого уравнению (45) можно придать следующий вид:

$$\Delta \bar{G}_{Zn} = RT \ln a_{Zn} = \Delta G^\circ_{ZnO} + zFE - \frac{1}{2} RT \ln p_{O_2}.$$

Активность кобальта определялась с помощью уравнения Гиббса—Дюгема. Изотермы активности компонентов приведены на рис. 33.

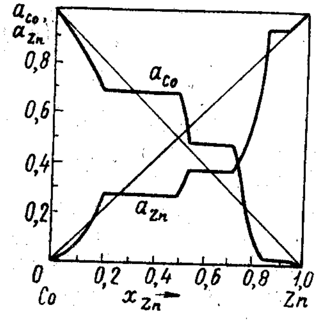


Рис. 33. Изотермы активности компонентов системы Co—Zn при 1023 К (стандартные состояния: твердый кобальт и жидкий цинк)

Могут применяться и цепи концентрационного типа, без платино-воздушного электрода сравнения:

(—) Pt | Co, т, CoO | ZrO_2 + + CaO | (Co — Cu), т, CoO | Pt (+)

Принципиальная схема ячейки приведена на рис. 34. Опыты проводились в атмосфере аргона. Слои CoO предотвращают сплавление платиновых проводов с кобальтом в электродах. Электролит ZrO_2 + CaO можно использовать при давлениях кислорода до 10^{-17} Па (1275 К). При меньших давлениях кислорода возникает электронная проводимость, обусловленная процессом диссоциации электролита. В связи с этим

не следует применять электролит ZrO_2 + CaO в ячейках обычного типа с металлами, «сродство» которых к кислороду выше, чем, например, у молибдена или вольфрама.

При исследовании сплавов системы Fe—Au был применен электролит на основе диоксида тория:

(—) Pt | Fe, т, FeO | ThO_2 + Y_2O_3 | (Fe — Au), т, FeO | Pt (+)

В этой цепи нельзя применить электролит на основе ZrO_2, так как при длительном контакте и температуре свыше 1200 К оксид железа взаимодействует с ZrO_2.

Определение термодинамических характеристик сплава по значениям ЭДС возможно только в том случае, если состав оксида (в данном случае FeO) очень близок к стехиометрическому или же имеется достаточно полная информация относительно химических потенциалов кислорода и металла в оксиде нестехиометрического состава. При исследовании сплавов железа всегда следует принимать во внимание возможную нестехиометричность его оксида FeO_{1+x}.

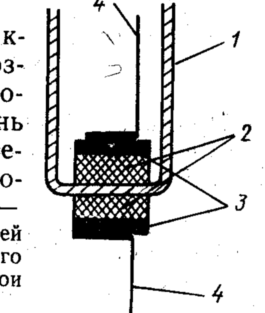


Рис. 34. Схема ячейки для измерения ЭДС цепей с твердым электролитом: 1 — пробирка из твердого электролита, 2 — прессованные электроды, 3 — слои из оксида кобальта, 4 — платиновые токоотводы

Перспективными твердыми электролитами являются кристаллические фториды. Единичный заряд и малый размер аниона фтора могут рассматриваться как факторы, благоприятствующие его высокой подвижности в некоторых соединениях. Чистой фтор-ионной проводимостью обладают CaF_2, MgF_2, PbF_2. Добавки каких-либо фторидов к CaF_2 не приводят к существенному увеличению проводимости.

Методом ЭДС с твердым электролитом, имеющим проводимость по ионам фтора, изучалась реакция

$$\text{MnP (т)} + \text{Mn (т)} = \text{Mn}_2\text{P (т)}. \quad (46)$$

В интервале температур (850...1067) К были измерены ЭДС цепи

(—) Ta | Mn, MnF_2, т | CaF_2 | Mn_2P, MnP, MnF_2, т | Ta (+)

Исследуемые электроды готовили в виде таблеток из смесей соответствующих фосфидов и фторида марганца. Электродом сравнения (левый полуэлемент) служила механическая смесь марганца с его фторидом. Твердый электролит — монокристаллы CaF_2 толщиной (3...4) мм.

В левой части цепи протекает процесс

$$Mn + 2F^- - 2e = MnF_2,$$

в правой части

$$MnF_2 + MnP + 2e = Mn_2P + 2F^-.$$

Суммирование этих процессов ведет к реакции (46). Измеренные значения ЭДС дают возможность непосредственно рассчитать термодинамические характеристики этой реакции.

ЭДС цепи

$$(-)\ Mo \mid Th,\ ThF_4\ (т) \mid CaF_2 \mid ThF_4,\ ThC_2,\ C \mid Mo\ (+)$$

соответствует протеканию реакции

$$Th\ (т) + 2C\ (т) = ThC_2\ (т).$$

Примером применения фтор-ионного электролита для определения термодинамических свойств сплава может служить цепь

$$(-)\ Mo \mid графит \left| \begin{matrix} Al,\ т \\ CaAlF_5,\ т \\ CaF_2 \end{matrix} \right| CaF_2 \left| \begin{matrix} AlSb,\ Sb,\ т \\ CaAlF_5,\ т \\ CaF_2 \end{matrix} \right| графит \mid Mo\ (+)$$

Для уменьшения возможности реакции $2Al + AlF_3 = 3AlF$ фторид алюминия вводился в оба электрода в виде смеси $CaAlF_5$ и CaF_2. Монокристаллы CaF_2 были заменены поликристаллическими образцами, спрессованными из мелкодисперсных порошков.

Важным преимуществом фторидного электролита является то, что его можно применять при исследовании термодинамических свойств металлов, нестабильных при работе с оксидными электролитами и взаимодействующих с кислородом. Однако имеется пока мало сведений о фазовых диаграммах систем Me—F, об отклонениях фторидов от стехиометрических составов.

При изучении термодинамических свойств сплавов в твердом состоянии методом ЭДС применяются и катионпроводящие твердые электролиты. При исследовании сплавов системы Ag—Au (575...875 K) применялся твердый стеклообразный электролит, содержащий ионы Ag^+:

$$(-)\ Ag,\ т \left| \begin{matrix} \text{стекло, содержа-} \\ \text{щее ионы } Ag^+ \end{matrix} \right| Ag,\ Au,\ т\ (+)$$

При изучении сплавов натрия применяются стекла, содержащие Na_2O. Так, например, сплавы натрия с мышьяком в виде пленочных образцов синтезировали путем электролитического введения щелочного металла в эвакуированный объем через ограждающие его стеклянные стенки, выполнявшие роль твердого электролита с униполярной катионной проводимостью по ионам натрия. Количество введенного щелочного металла определялось количеством электричества, пропущенного через электролит. После образования сплава измерялась ЭДС цепи

$$(-)\ Na,\ ж \left| \begin{matrix} \text{стекло, содержа-} \\ \text{щее ионы } Na^+ \end{matrix} \right| Na,\ As,\ т\ (+)$$

Ускоренные варианты метода ЭДС с расплавленными электролитами

К недостаткам классического варианта метода ЭДС с расплавленными электролитами относятся длительность и трудоемкость эксперимента, а также невозможность применения метода для систем, в которых между электродом и электролитом может протекать обменная реакция. Поэтому метод ЭДС в обычном варианте невозможно использовать для изучения металлических сплавов, компоненты которых близки по электрохимической природе. Японскими исследователями предложен так называемый метод мгновенного фиксирования ЭДС, позволяющий избежать указанных ограничений. Идея метода сводится к гипотезе, что значения ЭДС, устанавливающиеся в момент касания электродов и электролита (при замыкании цепи), соответствуют термодинамически ожидаемой величине. По существу это сводится к тому, что если электроды хорошо отожжены, их поверхность и объем находятся в равновесии, то электрохимические процессы, ведущие к возникновению скачка потенциала на границе электрод — электролит, протекают достаточно быстро и не являются лимитирующими при применении метода ЭДС для термодинамических исследований. Метод успешно использован при исследовании термодинамических свойств теллуридов никеля.

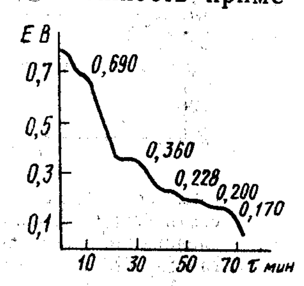


Рис. 35. Изменение ЭДС гальванического элемента во времени при изучении сплавов системы Al—Ce

К числу ускоренных вариантов метода ЭДС относится и хронопотенциометрический метод. Суть его состоит в том, что при самопроизвольном растворении сплава в электролите потенциал сплава изменяется ступенчато, в зависимости от наличия фазовых областей. Так, например, для исследования термодинамических свойств сплавов системы

AlCe на алюминиевый катод осаждали церий из расплава $(LiCl + KCl)_{эвт} + 5$ масс.% $CeCl_3$ током плотностью 0,1 А/см² в течение 10 минут. Сразу после отключения тока через каждую минуту измеряли потенциал электрода относительно церий-висмутового электрода сравнения. Характерная хронопотенциограмма приведена на рис. 35. Числа областей стабилизации потенциалов определяет количество соединений в системе. По значению ЭДС могут быть рассчитаны термодинамические характеристики сплава.

В тех случаях, когда самопроизвольное растворение сплава протекает слишком медленно, можно снимать анодные гальваностатические кривые. На них хорошо видно число фазовых областей, потенциал каждой из «площадок» практически соответствует равновесному (рис. 36).

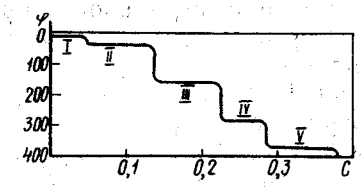


Рис. 36. Анодная гальваностатическая кривая при исследовании сплавов системы Li—Si 723 К; плотность тока 1 мА/см² (φ — в мВ, относительно чистого лития; c — количество электричества, А·ч). Фазовые области: I — $(Li - Si)_ж + Li_{22}Si_{15}$; II — $Li_{22}Si_{15} + Li_{15}Si_4$; III — $Li_{15}Si_4 + Li_{21}Si_8$; IV — $Li_{21}Si_8 + Li_2Si$; V — $Li_2Si + Si$

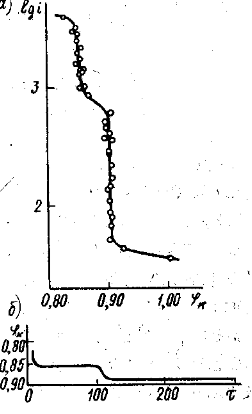


Рис. 37. Участок поляризационной кривой (а) и кривая выключения (б) при выделении лития на твердом сурьмяном катоде при 723 К (i — в А·м$^{-2}$; φ_k относительно чистого лития; время t — в секундах)

Для исследования термодинамических свойств твердых сплавов при наличии в них двухфазных областей успешно применяется метод снятия поляризационных кривых в импульсном гальваностатическом режиме. Сущность метода заключается в поляризации электрода в импульсном режиме током возрастающей плотности. Так, например, в системе Li—Sb образуются соединения Li_2Sb и Li_3Sb. При поляризации твердого сурьмяного электрода в расплаве LiCl—KCl (723 К) первый вертикальный участок поляризационной кривой (рис. 37, *а*) соответствует образованию в поверхностном слое электрода двухфазной смеси $Sb + Li_2Sb$, второй

участок — смеси $Li_2Sb + Li_3Sb$. Далее на поверхности электрода образуется жидкий сплав и потенциал катода приближается к потенциалу чистого лития (электрод сравнения — литий). На кривых выключения (кривые спада потенциала после отключения поляризующего тока) имеются две задержки спада потенциала, соответствующие по своим потенциалам вертикальным участкам на поляризационной кривой (рис. 37, *б*). Значения потенциалов позволяют непосредственно вычислить изменение энергии Гиббса при образовании соединений Li_2Sb и Li_3Sb.

Определение фазовых диаграмм на основании измерений ЭДС

Ранее уже отмечалось, что кривые зависимости $\Delta\overline{G}_i = f(T)$ и $\Delta\overline{G}_i = f(x_i)$ претерпевают изломы при переходе через фазовые границы. Поскольку $\Delta\overline{G}_i$ непосредственно связана с ЭДС цепи (44), то и зависимости $E = f(T)$ и $E = f(x_i)$ позволяют определить границы раздела фаз. При исследовании термодинамических свойств и фазовых диаграмм сплавов натрия широкое применение нашли цепи

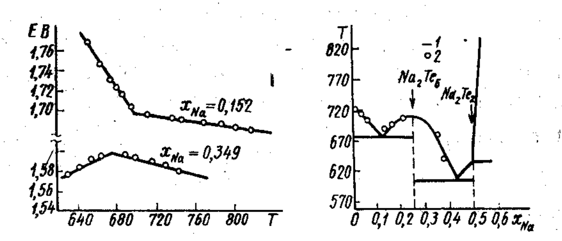


Рис. 38. Кривые зависимости $E = f(T)$ и линия ликвидуса для системы Na—Te: *1* — термический анализ; *2* — из ЭДС

$$(-)\ \text{натрий} \ \Big|\ \text{стекло, содержащее ионы } Na^+ \ \Big|\ \text{сплав натрия}\ (+)$$

Компонентами сплава могут быть металлы, халькогены. Применение стекол с высоким содержанием оксида натрия (до 33 мол.% Na_2O) позволяет получать цепи с весьма небольшим внутренним сопротивлением, работающие обратимо в интервале температур (450...830) К. Типичные кривые зависимости $E = f(T)$ для системы Na—Te и построенная на их основании линия ликвидуса приведены на рис. 38.

Наиболее точное определение энтальпии образования достигается непосредственным измерением теплового эффекта соответствующей реакции, протекающей в калориметре. Этот метод требует минимального количества поправок и, следовательно, отличается очень малой погрешностью. Однако измерение энтальпии образования твердых сплавов методом прямого синтеза представляет собой более сложную задачу по сравнению с жидкими сплавами* из-за малой диффузионной подвижности атомов в твердом состоянии и, как следствие, малой скорости синтеза. При изучении энтальпий образования твердых сплавов преимущественно применяют косвенные методы.

Метод растворения. Принцип метода весьма прост. Сплав состава A_xB_{1-x}, находящийся при температуре T_1, помещается в калориметр с растворителем при температуре T_2, где происходит реакция растворения. Измеряется соответствующий тепловой эффект, затем определяются тепловые эффекты растворения каждого из компонентов сплава. Перед растворением компоненты должны иметь температуру T_1, а калориметр — находиться при температуре T_2. Все это можно записать следующим образом ($\underline{A}$ и $\underline{B}$ — растворенные компоненты):

$$A_xB_{1-x}(T_1) \to x\underline{A}(T_2) + (1-x)\underline{B}(T_2) \quad \ldots \ldots \ldots \quad \Delta H_1;$$
$$xA(T_1) \to x\underline{A}(T_2) \quad \ldots \ldots \ldots \quad \Delta H_2;$$
$$(1-x)B(T_1) \to (1-x)\underline{B}(T_2) \quad \ldots \ldots \ldots \quad \Delta H_3.$$

Процесс, для которого определяется энтальпия образования, записывается так:

$$xA(T_1) + (1-x)B(T_1) = A_xB_{1-x}(T_1) \ldots \Delta H_{T_1}.$$

Таким образом,

$$\Delta H_{T_1} = \Delta H_2 + \Delta H_3 - \Delta H_1.$$

Из приведенных уравнений следует, что результаты измерений не зависят от температуры растворения, а определяются лишь температурой образцов, и что правильные результаты могут быть получены только тогда, когда при растворении сплавов и смеси компонентов образуются одинаковые продукты.

В качестве растворителей применяют различные кислоты, растворы брома и бромида калия в воде, другие смеси. Так, при изучении энтальпий образования сплавов систем Fe—Ga и Co—Ga растворителем служила смесь $Br_2 : HBr : H_2O = 1 : 1 : 5$ (в молях). Теплота растворения галлия в этой смеси составляет —435,1 кДж/моль, железа —267,8 кДж/моль, кобальта —196,6 кДж/моль, причем погрешность в определении этих величин не превышает 1%. Из-за больших теплот растворения ошибка в определении энтальпии образования достигает ± 3 кДж при значениях энтальпии образования (—10...—40) кДж/моль сплава.

При определении энтальпий образования соединений K_3Sb, K_3Bi растворителем служил раствор соляной кислоты (0,9 н. HCl). Висмут и сурьма при этом оставались в виде твердой фазы, протекание реакции осложнялось выделением водорода.

При применении указанных выше растворителей экспериментальные ошибки могут возникать не только из-за малости величин энтальпий образования сплавов по сравнению с теплотами растворения, но и из-за различия продуктов растворения сплава и смеси компонентов. Последнее обстоятельство свойственно металлам, образующим ионы с различной степенью окисления. Добиться полной идентичности продуктов растворения в некоторых случаях не удается.

Определенный прогресс в калориметрии растворения был достигнут благодаря применению в качестве растворителей жидких металлов: олова, цинка, алюминия, висмута, меди. Процесс растворения приходится при этом вести при повышенных температурах (600...1400 К). Потери в точности, обусловленные повышением температуры, компенсируются выигрышем в точности из-за близости теплот растворения и энтальпий образования. Медь в качестве растворителя использовалась для определения теплот образования боридов железа, кобальта, никеля (1385 ± 2 К). Наиболее часто в качестве растворителя применяют олово, висмут, алюминий, цинк, позволяющие работать при существенно более низких температурах. Однако в этих металлах сплавы железа, например, растворяются весьма ограниченно. Обычно исследуемое вещество сбрасывают в расплавленный металл и фиксируют изменение температуры ванны. При расчете подъема температуры учитывают поправки на теплообмен и температурный ход ванны.

В некоторых случаях к исследуемому образцу добавляют вещество, тепловой эффект растворения которого противоположен по знаку тепловому эффекту растворения образца. Количество добавки выбирают с таким расчетом, чтобы почти полностью скомпенсировать тепловой эффект растворения

* Калориметрические исследования жидких сплавов описаны в учебном пособии к первой части курса.

рения образца. Подобный метод позволяет существенно уменьшить величины вводимых поправок.

Калориметрия растворения с расплавленными металлами в целом обладает относительно высокой точностью и не требует сложной аппаратуры. Она позволяет исследовать сплавы с точно известным исходным составом, что особенно важно для сплавов с упорядоченным расположением атомов.

Фторная калориметрия. Одним из новых методов определения энтальпий образования различных соединений является фторная калориметрия. При этом измеряются тепловые эффекты реакций с участием элементарного фтора. Высокая реакционная способность фтора позволяет изучать такие объекты, энтальпии образования которых не могут быть изучены традиционными методами. К их числу относятся, например, бориды циркония, гафния, ниобия, тантала, вольфрама, нитриды и фосфиды урана и т. п. При реакциях различных соединений с фтором обычно образуются высшие фториды соответствующих элементов. Поэтому для расчета значений энтальпий образования исследуемых фаз необходимо располагать данными о теплотах образования высших фторидов.

Теплоты фторирования твердых фаз преимущественно определяются в калориметрической бомбе. В отличие от калориметрических бомб, применяемых при определении теплот сгорания веществ в кислороде, бомбы для работы со фтором имеют ряд особенностей. Они изготовляются из материалов, устойчивых по отношению к фтору (никель, монель-металл). Поскольку многие вещества самовоспламеняются во фторе, помимо обычных однокамерных бомб используются и двухкамерные, позволяющие избежать контакта реагентов до начала главного периода опыта.

Метод фторной калориметрии весьма перспективен для определения энтальпий образования веществ различных классов. При изучении фаз переменного состава необходимо обращать внимание не только на химический, но и на фазовый состав исходных образцов.

Методы прямого синтеза. Как уже указывалось, непосредственное измерение энтальпии образования твердого сплава в ходе его получения связано с рядом трудностей. В ранних работах синтез твердых сплавов осуществлялся через промежуточную жидкую фазу. В калориметр при комнатной температуре помещается огнеупорный тигель с одним из компонентов сплава (Al, Si и др.). Другой компонент расплавляется (например, Fe, 1900 К) и заливается в тигель, в результате чего образуется жидкий сплав. Твердая фаза, энтальпия образования которой должна быть определена, получается при последующем охлаждении расплава в калориметре. Количество тепла, выделяющегося при реакции и охлаждении до комнатной температуры, воспринимается калориметром и определяется по соответствующему повышению температуры. Изменение энтальпии при охлаждении добавляемого компонента (железа) от 1900 К до комнатной температуры определяется отдельно, но в аналогичных условиях. Алгебраическое суммирование измеренных величин дает энтальпию образования твердого сплава.

Основной источник ошибок, которые могут быть довольно значительными, связан с неопределенностью фазового состава продуктов реакции, возможностью появления метастабильных состояний при относительно быстром охлаждении. Один из путей устранения этих ошибок заключается в медленном охлаждении синтезированного сплава не до комнатной температуры, а до некоторой температуры, достаточно высокой для протекания диффузионных процессов в твердом сплаве с большой скоростью.

Более совершенный способ определения энтальпии образования сплавов в твердом состоянии заключается в проведении в калориметре реакций синтеза путем нагревания порошкообразных компонентов, тщательно перемешанных и спрессованных в таблетки. Обычно подогрев ведется до температуры, несколько превышающей эвтектическую, чтобы обеспечить достаточно высокую скорость реакции. Таким путем, например, может быть осуществлен процесс

$$3Mg\ (тв) + 2Bi\ (тв) = Mg_3Bi_2\ (тв).$$

Подобные исследования удобнее проводить в адиабатическом калориметре, без теплообмена с окружающей средой. Образец помещается в тонкостенный стальной контейнер, вокруг которого расположена нагревательная спираль, и нагревается до температуры T_1. Скорость реакции между компонентами при этой температуре пренебрежимо мала, но происходит удаление из образца растворенных газов (калориметр эвакуирован). Затем образец быстро нагревается до температуры T_2, при которой реакция заканчивается в пределах двух часов. В ходе опыта измеряется количество затраченной энергии. После окончания опыта калориметр охлаждается, и затем в нем же определяется количество энергии, необходимое для нагрева готового сплава от температуры T_1 до T_2. Разность указанных энергий служит мерой энтальпии образования сплава, если для его теплоемкости справедливо правило Коппа—Неймана. В противном случае для каждого из компонентов надо определять изменение энтальпии в рассматриваемом интервале температур. Точность метода оценивается в ±0,25 кДж/моль сплава, верхний предел температур 2000 К.

Как пример можно указать, что для удаления растворенных газов из компактного порошка Ni—Cu ($x_{Cu} = 0{,}50$) подходит температура 710 К, реакция протекает при 995 К, общая ошибка в определении энтальпии образования составляет $\pm 18\%$.

К недостаткам метода относится неопределенность температуры, к которой следует отнести измеряемую энтальпию образования. Нет достаточной определенности и в оценке конечного состояния сплава.

Измерения давления насыщенного пара

Сплавы в твердом состоянии обладают существенно более низким давлением пара по сравнению с жидкими сплавами, и для исследования термодинамических свойств твердых фаз из числа тензометрических методов особенно важны кинетические — метод эффузии Кнудсена и метод Лэнгмюра *. Как известно, существо этих методов сводится в конечном счете к определению убыли в весе образца, происходящей за счет испарения вещества в вакууме. В методе эффузии испарение происходит через малое отверстие, в методе Лэнгмюра — со всей поверхности образца. Оба метода позволяют определить только произведение $p\sqrt{M}$, для расчета p необходимы сведения о молекулярной массе вещества в паровой фазе (M). В связи с этим представляет интерес использование ячейки Кнудсена в сочетании с масс-спектрометром. Масс-спектрометр дает возможность определять массы отдельных компонентов сложных паровых смесей. Это позволяет в конечном итоге установить состав пара, парциальные давления компонентов пара, их изменения с температурой. Таким образом могут быть получены сведения о термодинамических характеристиках отдельных компонентов и системы в целом. Кроме того, сочетание масс-спектрометра с ячейкой Кнудсена дает следующие дополнительные преимущества: прибор имеет высокую чувствительность в широком диапазоне давлений ($1 \cdot 10^{-7} \ldots 1 \cdot 10^{2}$ Па); можно в одном опыте и за короткий промежуток времени измерить температурную зависимость давления каждого из присутствующих компонентов при незначительных потерях исследуемого вещества и, следовательно, с незначительным изменением состава изучаемой конденсированной фазы; компоненты малой концентрации исследуются с такой же точностью, как и преобладающие компоненты; легко наблюдать фазовые переходы или изменение числа имеющихся фаз; можно изучать равновесие между конденсированной и паровой фазами, а также в самой паровой фазе.

* Методы описаны в учебном пособии к первой части курса.

Разделение паровой фазы на составляющие с помощью масс-спектрометра возможно только после процесса ионизации. Поэтому рассматриваемый комплекс приборов должен выполнять следующие функции: создавать молекулярный пучок, характеризующий исследуемый пар; производить ионы, которые отражают истинный состав молекулярного пучка; разделять ионы с различными массами для количественного анализа пара образца.

Источником молекулярного пучка служит образец, помещенный в камеру Кнудсена. Существующие конструкционные материалы позволяют вести нагрев камеры до 2500 К. Ионный пучок по количественному и качественному составу должен соответствовать составу молекулярного пучка. Наиболее подходит для выполнения этой задачи ионизация с помощью электронного удара. Поток ионов, образующийся из молекулярного пучка, существенно зависит от энергии бомбардирующего электронного пучка. Ионы фактически не образуются до того момента, когда энергия электронов достигнет критического значения. Минимальная энергия ионизирующих электронов составляет несколько ЭВ. Затем, поток ионов линейно зависит от энергии электронов до достижения максимального ионного тока. Разделение потока ионов на группы в зависимости от удельного заряда ионов предпочтительно производить с помощью магнитного поля. Получаем масс-спектр, представляющий собой зависимость интенсивностей ионных токов от массовых чисел ионов, точнее, удельных зарядов. Масс-спектр является основой определения состава паров. Не касаясь деталей анализа масс-спектров, укажем на особенности испарения основных элементов. Пар таких элементов, как B, Al, Ga, In, Pb, Cr, Mn, Ni, Cu, Ag, Au, Zn является в основном одноатомным, но в большинстве случаев содержит небольшие количества двухатомных молекул. Пары S и Se содержат сложные молекулы, которые образуют, по-видимому, непрерывные ряды от S_2 до S_8 и от Se_2 до Se_8. В парах P, As, Sb содержатся только молекулы P_4, As_4, Sb_4.

Уравнение Гиббса—Дюгема (43) можно преобразовать для системы $A - B$ следующим образом:

$$\lg \gamma_B = -\int_{x_B=1}^{x_B} x_A d\left[\lg \frac{a_A}{a_B} - \lg \frac{x_A}{x_B}\right].$$

Для случая масс-спектрометрического исследования этому уравнению удобно придать вид

$$\lg \gamma_B = -\int_{x_B=1}^{x_B} x_A d\left[\lg \frac{I_{A+}}{I_{B+}} - \lg \frac{x_A}{x_B}\right].$$

Здесь I_{A+} и I_{B+} — ионные токи, пропорциональные парциальным давлениям компонента в паровой фазе.

Есть все основания считать, что масс-спектрометрические определения термодинамических характеристик металлических систем и других металлургических объектов получат в будущем весьма широкое распространение.

§ 10. Термодинамические свойства интерметаллических соединений

Энтальпия образования

В выражении $\Delta H = \Delta G + T\,\Delta S$ для процесса образования соединения из чистых компонентов роль энтропийного члена, как правило, невелика; значение ΔG всегда отрицательно, а энтальпия образования в подавляющем большинстве случаев отрицательна. Образование интерметаллических соединений — процесс экзотермический. Энтальпия образования непосредственно связана с типом химической связи в соединении. Экзотермический эффект особенно велик, когда природа связи образующегося соединения существенно отличается от природы связи составляющих его элементов. В случае образования соединений с частично ионной связью $\Delta H_{298} = (-40 \ldots -180)$ кДж/моль сплава. Для соединений с частично ковалентной связью $\Delta H_{298} = (-12 \ldots -35)$ кДж/моль сплава. Еще меньше энтальпия для соединений с металлической связью.

Переход от ковалентной связи к ионной происходит постепенно, «степень ионности» связи для того или иного соединения может быть оценена с помощью шкалы электроотрицательности. Чем больше разность электроотрицательностей компонентов соединения, тем более полярна ковалентная связь. Как известно, электроотрицательность является условной относительной характеристикой способности атома в соединении притягивать к себе связующее электронное облако. Необходимо иметь в виду, что электроотрицательность — не строгая физическая величина, которую можно непосредственно экспериментально определить. В принципе, на величину электроотрицательности должна влиять при-

рода другого атома, с которым химически связан данный атом. Все это делает понятие электроотрицательности весьма условным. Существует целый ряд отличающихся друг от друга шкал электроотрицательности (по Полингу, Горди, Сандерсону, Бацанову и т. п.).

По Полингу, шкала электроотрицательности охватывает значения от 0,7 для цезия до 4,0 для фтора. Фтор — наиболее электроотрицательный элемент. Водород и типичные неметаллы находятся в центре шкалы, значения их электроотрицательности близки к 2,0. Электроотрицательность металлов равна примерно 1,7 и меньше. Ниже приведены значения электроотрицательности X для ряда металлов и для халькогенов (по Полингу):

K, Rb	0,8	Cd, In	1,7
Na, Ba	0,9	Mo, Fe, Ge, Sn, Tl, Si	1,8
Li, Ca, Sr	1,0	Hg, Pb, Bi, Sb	1,9
Mg, Y	1,2	Te	2,1
Sc, Th, Hf	1,3	Se	2,4
Ti, Ta, Mn	1,5	S	2,5
V, Nb, Cr, Zn, Ga	1,6		

Полингом установлено приближенное соотношение между разностью электроотрицательностей $X_A - X_B$ (или $X_B - X_A$) и долей частично ионного характера связи (степень ионности) между атомами A и B (рис. 39). Чем дальше отстоят два элемента один от другого по шкале электроотрицательности, тем больше степень ионности связи.

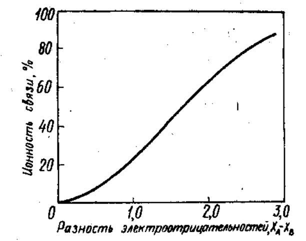


Рис. 39. Зависимость между разностью электроотрицательностей и степенью ионности связи

Соединения с преимущественно ионной связью. Для ионных и преимущественно ионных соединений Полингом предложено уравнение, связывающее величину энтальпии образования (в кДж/моль соединения) с разностью электроотрицательностей:

$$\Delta H = -96{,}51 z (X_A - X_B)^2, \qquad (47)$$

где z — число «валентных связей» в соединении. Например, для соединения Li_3Sb $z = 3$, $X_{Sb} - X_{Li} = 0{,}9$, $\Delta H = -234{,}5$ кДж/моль соединения. Отнесенная к одному молю сплава состава $Li_{0,75}Sb_{0,25}$, $\Delta H = -58{,}6$ кДж/моль.

В отдельных случаях уравнение (47) удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными. Например, для соединения Li_3Bi (состав сплава $Li_{0,75}Bi_{0,25}$) экспериментально определенное значение ΔH_{298} равно $-58{,}1 \pm$

$\pm$ 4,2 кДж/моль сплава, а полученное расчетным путем по уравнению (47) составляет —58,6 кДж/моль. Для Mg_3Sb_2 (состав сплава $Mg_{0,6}Sb_{0,4}$) эти значения соответственно равны $-60,0 \pm 3,3$ и —56,7 кДж/моль сплава.

Энтальпия образования селенида лития Li_2Se (состав сплава $Li_{0,667}Se_{0,333}$) определена достаточно надежно и равна $-142,0 \pm 2,8$ кДж/моль сплава, расчетное значение составляет —126,1 кДж/моль сплава. В соединении Li_2Se, согласно рис. 39, степень ионности связи составляет 39%. В однотипных соединениях Na_2Se и K_2Se степень ионности связи выше и равна, соответственно, 43 и 47%. Согласно уравнению (47) экзотермический эффект должен увеличиваться в ряду $Li_2Se \rightarrow Na_2Se \rightarrow K_2Se$, однако экспериментальные данные на это не указывают: для Na_2Se $\Delta H_{298} = -131,6 \pm 2$, для K_2Se $\Delta H_{298} = -124,1 \pm 8,4$ кДж/моль сплава.

Поскольку электроотрицательность элемента определяется с точностью до 0,1 относительной единицы, теплота образования, вычисляемая из уравнения (47), не может иметь точность больше, чем ± 10 кДж/моль.

Если уравнение (47) дает хотя бы приблизительно правильное значение энтальпии образования интерметаллида, можно предполагать, что связь в нем частично ионная.

Существует определенная зависимость между энтальпиями образования бинарных соединений, если входящие в них элементы образуют несколько соединений. Если известны температуры плавления соединений, относящихся к данной бинарной системе, то можно ожидать, что соединение с наиболее высокой температурой плавления будет характеризоваться наибольшей энтальпией образования, отнесенной к молю сплава. Литий образует с оловом шесть соединений: $Li_{22}Sn_5$, Li_7Sn_2, Li_5Sn_2, Li_2Sn, $LiSn$ и Li_2Sn_5. Наиболее прочным является плавящееся конгруэнтно соединение Li_7Sn_2 (т. пл. 1065 К), ему соответствует наибольшее по абсолютной величине значение энтальпии образования (рис. 40). Соединения $Li_{22}Sn_5$ и $LiSn$ характеризуются изломами на кривой $\Delta H_{298} = f(x_{Sn})$. Другие соединения каким-либо образом на кривой не проявляются.

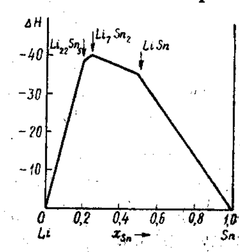


Рис. 40. Энтальпия образования соединений в системе Li—Sn (в кДж/моль сплава)

Если в бинарной системе температура плавления одного из соединений существенно выше температуры плавления других соединений, то их энтальпии образования можно рассматривать как аддитивные и вычислять по пропорции, считая соединения состоящими из компонента с высокой

температурой плавления и свободного элемента. Так, в системе Na—Bi образуются два соединения: Na_3Bi и $NaBi$. Первое из них плавится конгруэнтно при температуре 1123 К, второе — инконгруэнтно, разлагается при 716 К. Как видно из рис. 41, кривая энтальпия образования — состав для этой системы хорошо иллюстрирует указанную закономерность.

Отмеченные приближенные зависимости между теплотами образования соединений, образующихся в бинарной системе, справедливы не только для соединений с преимущественно или частично ионным характером связи, они проявляются и в других группах соединений, однако величины теплот образования должны быть достаточно велики.

Соединения с переходной ионно-металлической связью. К числу интерметаллических соединений со смешанной ионно-металлической связью относятся соединения Mg_2Ge, Mg_2Sn, Mg_2Pb. Энтальпии их образования равны соответственно $-38,4 \pm 0,5$, $-25,8 \pm 1,8$ и $-16,0 \pm 1,0$ кДж/моль сплава. Ионный вклад уменьшается от Mg_2Ge к Mg_2Pb. Об этом же свидетельствуют температуры плавления соединений, которые составляют 1388 К (Mg_2Ge), 1051 К (Mg_2Sn), 823 К (Mg_2Pb).

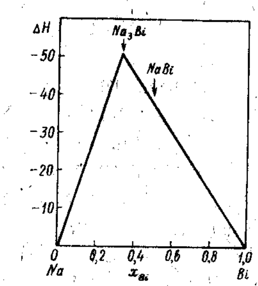


Рис. 41. Энтальпия образования соединений в системе Na—Bi (в кДж/моль сплава)

Соединения со смешанной ионной, ковалентной и металлической связями. Большое число соединений со сложным характером связи имеют структуру арсенида никеля, в которой электроотрицательные атомы образуют плотноупакованную гексагональную подрешетку, а электроположительные атомы расположены в октаэдрических пустотах. Образование таких фаз преимущественно наблюдается в сплавах переходных металлов группы железа с элементами главных подгрупп III—VI групп Периодической системы. Многие фазы со структурой типа NiAs представляют собой фазы переменного состава, иногда с весьма значительными областями гомогенности. Важной характеристикой такого типа соединений является отношение параметров решетки (c/a). Эта величина меняется в пределах от 1,21 до 1,75 при изменении состава от A_2B до AB_2 (A — переходный элемент, B — второй компонент). С изменением c/a меняется природа связи от почти чисто металлической при малых c/a (когда упаковка атомов в решетке компактна, как в фазах чисто металлического характера) до ионно-ковалентной при больших c/a. Возрастание (по абсолютной величине) энтальпии образования фаз со структурой типа NiAs по мере

увеличения c/a находится в качественном соответствии с постепенным изменением природы химической связи в этих фазах от кооперативного металлического взаимодействия, характеризующегося невысокими энергиями связи, к ионно-ковалентному, энергии связи которого существенно больше. В. А. Гейдерихом на основании имеющихся экспериментальных данных методом корреляционного анализа предложена следующая зависимость энтальпии образования от отношения параметров решетки в фазах никель-арсенидного типа (в кДж/моль сплава):

$$\Delta H_{298} = 99{,}2 - 91{,}2\ c/a. \qquad (48)$$

Так, например, для теллурида марганца ($Mn_{0,50}Te_{0,50}$) отношение $c/a = 1{,}62$ и расчет по уравнению (48) приводит к энтальпии образования, равной —48,5 кДж/моль сплава. Экспериментальное значение (при 680 К) составляет —49,4 кДж/моль сплава.

Теллурид марганца имеет относительно высокую для фаз типа NiAs энтальпию образования. Для таких фаз, как $Ni_{0,60}Sn_{0,40}$, $Ni_{0,50}Sb_{0,50}$, $Ni_{0,40}Te_{0,60}$, $Fe_{0,429}Se_{0,571}$ значения ΔH_{298} лежат в пределах от —25 до —35 кДж/моль сплава (—31,4, —33,1, —28,9, —30,3 соответственно). Для никель-арсенидных фаз с преимущественно металлической связью характерны более низкие по абсолютной величине теплоты образования. Так, для фазы $Co_{0,59}Sn_{0,41}$

$$\Delta H_{298} = -12{,}6 \text{ кДж/моль сплава.}$$

Переход от преимущественно ионной к преимущественно ковалентной связи в соединениях со структурой NiAs сопровождается сокращением области гомогенности. С другой стороны, переход к преимущественно металлической связи сопровождается тенденцией к более широким областям гомогенности.

Соединения с металлической связью. К числу соединений с металлической связью обычно относят две группы фаз — электронные и фазы Лавеса. Как известно, электронные соединения образуются при определенном отношении числа электронов на атом (э/а). При э/а = 3/2 кристаллическая структура имеет тип β-латуни (AgZn, AuCd, CoAl), при э/а = 21/13 тип γ-латуни (Ag_5Zn_8, Cu_5Zn_8, Au_5Cd_8), при э/а = 7/4 тип ε-латуни ($AuCd_3$, $CuZn_3$, Au_3Sn). Экзотермические эффекты, соответствующие образованию таких фаз, невелики.

Типичными представителями фаз Лавеса являются соединения $MgCu_2$, $MgNi_2$, $MgZn_2$, $BaMg_2$. Область гомогенности в большинстве случаев мала, исключением является $MgCu_2$. Экзотермические эффекты меньше —20 кДж/моль

сплава, т. е. на состав $A_{0,333}B_{0,667}$. Корреляция между энтальпией образования и разностью электроотрицательностей в большинстве случаев отсутствует.

Соединения с ковалентной связью. Характерными представителями являются соединения типа $A^{III}B^{V}$ (GaSb, InSb, GaAs, InAs) и др. Отношение э/а равно четырем. Каждый атом имеет тенденцию к образованию четырех ковалентных связей. Значения ΔH_{298} равны (в кДж/моль сплава): для GaSb — 22,4 ± 2,0, InAs — 25,9 ± 2,0, InSb — 16,3 ± 0,2.

Для характеристики энергетической прочности фазы с неионной решеткой (ковалентной, металлической) Б. Ф. Ормонтом использовано понятие энергии атомизации ($\Omega_{ат}$), т. е. энергии сублимации химических соединений и простых веществ с образованием одноатомного пара*. Иными словами, под энергией атомизации понимается энергия удаления в бесконечность атомов, составляющих кристаллическую решетку химического соединения или простого вещества с образованием одноатомного пара, взятую с обратным знаком. Таким образом, для характеристики фазы привлекается не энтальпия ее образования из простых веществ, а энтальпия образования фазы из изолированных атомов.

Действительно, в очень многих случаях для соединений с ковалентной связью отсутствует какая-либо корреляция между энтальпией образования и прочностью связи. Так, например, для карбида титана TiC значение $\Delta H^{\circ}_{298} = -183{,}3$ кДж/моль соединения, а для WC —38,1 кДж/моль соединения. В то же время твердость, а значит, и прочность связей у карбида вольфрама выше, чем у карбида титана. Это можно объяснить, согласно Б. Ф. Ормонту, исходя из значений энергии атомизации. Для соединений типа AB энергия атомизации равна

$$\Omega_{ат} = -\Delta H^{\circ}_{298AB} + E_A + E_B, \qquad (49)$$

где E_A и E_B — энергии сублимации компонентов соединения. Уравнение (49) вытекает из определения понятия энергии атомизации и следующей простой схемы:

А, т ; В, т —($E_A + E_B$)→ А ; В, одноатомный пар
А, т ; В, т —(ΔH_{298})→ АВ, т
А ; В, одноатомный пар —($\Omega_{АТ}$)→ АВ, т

Отметим, что E_A и E_B по существу являются энергиями атомизации чистых компонентов и их можно было бы обозначить $\Omega_{ат,\,A}$ и $\Omega_{ат,\,B}$.

* Более подробно об этом см.: Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. — М.: Высшая школа, 1982, 528 с.

На основании уравнения (49) получаем:

$$\Omega_{\text{ат, TiC}} = 183{,}3 + 474{,}5 + 711{,}3 = 1369{,}1 \text{ кДж/моль};$$

$$\Omega_{\text{ат, WC}} = 38{,}1 + 843{,}5 + 711{,}3 = 1592{,}9 \text{ кДж/моль},$$

т. е. $\Omega_{\text{ат}}$ карбида вольфрама выше, чем карбида титана, что указывает на более прочную связь. Относительно малый тепловой эффект образования карбида вольфрама (ΔH_{298}) вызван тем, что для образования WC из металла и графита нужно прежде разорвать весьма прочные связи в вольфраме ($E_W = 843{,}5$ кДж/моль, в то время как $E_{Ti} = 474{,}5$ кДж/моль). Этот пример наглядно показывает, что энтальпия образования соединения из простых веществ, например, $A_{,т} + B_{,т} = AB_{,т}$ характеризует не одну только фазу — соединение AB в твердом состоянии, а систему из нескольких фаз: $A_т$, $B_т$, $AB_т$. Поэтому к различным корреляциям между какими-либо фундаментальными свойствами самого соединения (например, ширина запрещенной зоны у полупроводниковых соединений) и энтальпией образования следует относиться весьма осторожно.

Энтропия образования

Изменение энтропии при образовании интерметаллического соединения, как и любого металлического сплава можно рассматривать как сумму различных вкладов — колебательного, конфигурационного, электронного и магнитного:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{кол}} + \Delta S_{\text{конф}} + \Delta S_{\text{эл}} + \Delta S_{\text{магн}}.$$

Величина $\Delta S_{\text{кол}}$ связана с различиями между тепловыми колебаниями атомов соединения и составляющих его элементов. Это обусловлено изменениями в силе связи и кристаллографическом расположении атомов. Более прочная связь в соединении по сравнению со средней связью в элементах уменьшает колебательную энтропию. Как правило, $\Delta S_{\text{кол}} < 0$.

В том случае, если образуется полностью разупорядоченное интерметаллическое соединение, конфигурационный вклад определяется выражением

$$\Delta S_{\text{конф}} = -R\,(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B), \qquad (50)$$

где x_A и x_B — мольные доли компонентов при составе соединения. При образовании полностью упорядоченных соединений $\Delta S_{\text{конф}} = 0$. Таким образом, в зависимости от степени упорядоченности конфигурационный вклад может изменяться в пределах от 0 до значения, определяемого уравнением (50), $\Delta S_{\text{конф}} \geqslant 0$. Электронный и магнитный вклады в изменение энтропии для соединений, не содержащих переходные металлы, незначительны.

При образовании упорядоченных интерметаллидов с преимущественно ионным типом связи уменьшение колебательной энтропии особенно существенно и происходит благодаря резко выраженному возрастанию прочности связи. Величина колебательного вклада в этих соединениях обратно пропорциональна энтальпии образования. Эта корреляция справедлива не только для преимущественно ионных, но и для электронных соединений, когда они упорядочены и можно пренебречь конфигурационным вкладом. В данном случае речь идет о корреляции между величинами, характеризующими процесс образования сплава.

В разупорядоченном интерметаллическом соединении атомы не занимают определенных положений в решетке. В этом случае конфигурационный вклад, определяемый уравнением (50), может быть больше отрицательного колебательного вклада и суммарное изменение энтропии будет положительно. Для фазы $Au_{0,25}Cd_{0,75}$ при 700 K $\Delta S = 1{,}6$ Дж/(К·моль), для $Cu_{0,22}Zn_{0,78}$ при 773 K $\Delta S = 2{,}51$ Дж/(К·моль).

В качестве примера соединения, где надо учитывать магнитный и электронный вклады в энтропию, можно указать фазу $Mn_{0,37}Si_{0,63}$. При образовании диамагнитного полупроводникового силицида практически исчезает атомный магнитный момент марганца и существенно изменяется электронное слагаемое его теплоемкости. Электронные и магнитные вклады в энтропию зависят в каждом конкретном случае от электронной части теплоемкости и атомного магнитного момента переходного металла. Как известно, электронную составляющую теплоемкости имеет смысл учитывать только для переходных металлов, но даже и для них при 298 К эта составляющая очень мала по сравнению с составляющей, связанной с колебаниями решетки.

Теплоемкость интерметаллических соединений

Теплоемкость интерметаллического соединения согласно правилу Коппа—Неймана равна сумме теплоемкостей составляющих элементов. Однако в полной мере это правило может быть применено только к соединениям, в которых связь и кристаллографическое расположение атомов похожи с составляющими элементами. В табл. 5 приведены экспериментально определенные и рассчитанные по правилу Коппа—Неймана значения теплоемкости ряда интерметаллических соединений. Расчетные значения даны в скобках.

Таблица 5

Теплоемкости интерметаллических соединений C_p, Дж/К·моль сплава

Соединение	298 K	500 K	1000 K
Mg_3Sb_2	24,9 (25,0)	25,9 (27,0)	28,2 (31,7)
$MgZn_2$	24,7 (25,2)	26,7 (27,4)	31,7 (32,5)
$MgCu_2$	24,0 (24,6)	26,4 (26,3)	32,3 (30,1)
Cu_2Sb	27,0 (24,7)	27,5 (26,1)	— —
AuZn	26,3 (25,3)	27,8 (26,9)	31,5 (30,7)
NiTe	26,3 (25,7)	27,7 (31,0)	— —
CuZn	24,6 (24,8)	26,4 (26,4)	— —
Ag_2Al	25,1 (25,2)	27,0 (26,4)	— —

Необходимо учитывать, что точность экспериментального определения теплоемкости соединений и некоторых чистых компонентов не всегда достаточна для сравнений. Теплоемкости ионного соединения Mg_3Sb_2, соединений с металлической связью CuZn, Ag_2Al хорошо следуют правилу Коппа—Неймана. В целом отклонения от правила аддитивности находятся в пределах от +5 до −8%. Для соединений с преимущественно ионной связью более характерны отрицательные отклонения от аддитивности ($C_{p,\text{эксп}} < C_{p,\text{выч}}$). Соединения с металлической связью могут иметь небольшие как положительные, так и отрицательные отклонения, теплоемкости фаз Лавеса имеют отрицательные отклонения. Не рекомендуется пользоваться правилом Коппа—Неймана при расчете теплоемкости халькогенидов.

Теплоемкость халькогенидов при температуре первого фазового перехода может быть приближенно принята равной 30,3 Дж/К·моль сплава. Так, например, для соединения Na_2Te первым фазовым переходом является плавление при 1296 К. В расчете на моль соединения теплоемкость оказывается равной 90,9 Дж/К·моль.

Энтальпии и энтропии плавления

В интерметаллических соединениях энтальпия плавления включает энергию, необходимую для уничтожения порядка, свойственного твердому состоянию при точке плавления, и для изменения типа связи, сопровождающего плавление. Изменение типа связи при плавлении подобно переходу от ионной или ковалентной связи в твердом состоянии в металлическую связь в жидком состоянии. Энтропия плавления связана с возрастанием колебательной свободы при плавлении и с разупорядочением упорядоченного соединения. Энтропии плавления и, следовательно, теплоты плавления разупорядоченных соединений могут быть оценены в первом приближении как сумма энтропий плавления металлов, входящих в состав соединений. Если сплав или соединение полностью упорядочены, то к энтропии плавления, вычисленной по правилу аддитивности, необходимо прибавить величину σ, зависящую от состава сплава. Для бинарного сплава, содержащего компоненты А и В,

$$\sigma = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B). \quad (51)$$

Рассмотрим конкретный пример. Упорядоченное в твердом состоянии соединение $NaHg_2$ имеет температуру плавления 623 К, энтальпия плавления равна 26,4 ± 1,3 кДж/моль соединения. Температуры плавления входящих в это соединение натрия и ртути равны 371 и 234 К, энтальпии плавления 2,64 ± 0,04 и 2,30 ± 0,02 кДж/моль и, соответственно, $\Delta S_{Na}^{\text{пл}} = 7{,}12$ Дж/К·моль, $\Delta S_{Hg}^{\text{пл}} = 9{,}83$ Дж/К·моль.

Экспериментально определяемая энтропия $NaHg_2$ равна 14,13 Дж/К·моль сплава. Расчет по аддитивности дает 8,93 Дж/К·моль сплава. Разность между этими значениями составляет 5,20 Дж/К·моль сплава.

Величина σ в соответствии с уравнением (51) оказывается равной 5,29 Дж/К·моль сплава.

По существу, процесс плавления

$$Na_{0,333}Hg_{0,667}\ (\text{тв}) = 0{,}333Na\ (\text{ж}) + 0{,}667Hg\ (\text{ж})$$

разбивается на две гипотетические стадии:

$$Na_{0,333}Hg_{0,667}\ (\text{тв}) = Na_{0,333}Hg_{0,667}\ (\text{ж}); \quad (52)$$

$$Na_{0,333}Hg_{0,667}\ (\text{ж}) = 0{,}333Na\ (\text{ж}) + 0{,}667Hg\ (\text{ж}). \quad (53)$$

Реакция (52) соответствует гипотетическому процессу плавления, при котором соединение сохраняет свою структуру в жидком состоянии. Реакция (53) выражает разупорядочение соединения в жидком состоянии до полностью неупорядоченного раствора.

Для других упорядоченных фаз ($Cd_{0,5}Sb_{0,5}$, $Mg_{0,333}Zn_{0,667}$ $Cu_{0,333}Al_{0,667}$ и др.) также наблюдается хорошее согласие между σ и разностью $\Delta S_{\text{эксп}}^{\text{пл}} - \Delta S_{\text{адд}}^{\text{пл}}$. В то же время для неупорядоченных фаз ($Bi_{0,6}Tl_{0,4}$, ε — фаза системы Au—Zn, ε — фаза системы Ag—Cd) разность $\Delta S_{\text{эксп}}^{\text{пл}} - \Delta S_{\text{адд}}^{\text{пл}}$ не превышает ±0,3 Дж/К·моль сплава.

В частично упорядоченных сплавах величина, которую можно прибавить к вычисленной по правилу аддитивности, находится в пределах от 0 до σ и может быть оценена лишь весьма приближенно.

Если отсутствуют сведения об энтропиях плавления чистых компонентов, то для моля упорядоченного бинарного сплава можно принять, что $\Delta S^{пл} = 14,6$ Дж/К·моль и для моля неупорядоченного сплава $\Delta S^{пл} = 9,2$ Дж/К·моль.

Энтропия плавления является одной из важнейших термодинамических характеристик процесса перехода из твердого состояния в жидкое. Весьма существенными факторами являются изменение характера химической связи и неидеальность образующейся жидкой фазы, сохранение структурной упорядоченности в жидкой фазе.

Влияние изменения характера химической связи при плавлении на величину $\Delta S^{пл}$ прослеживается и у простых веществ. Ковалентные кристаллы, образуемые атомами элементов IV группы Периодической системы (германий, кремний), отличаются повышенными значениями энтропии плавления (около 29 Дж/К·моль); полуметаллы, к числу которых относятся галлий, сурьма, висмут, также имеют относительно высокие значения $\Delta S^{пл}$ (около 21 Дж/К·моль), и только для типичных металлов выполняется правило Ричардса и энтропия плавления составляет 8,4 Дж/К·моль.

§ 11. Термодинамические свойства твердых растворов

Растворы, области гомогенности которых на диаграмме состояния начинаются от чистого компонента, носят название первичных твердых растворов. Различают первичные твердые растворы внедрения и замещения.

Твердые растворы внедрения образуются за счет размещения атомов второго компонента в междоузлиях кристаллической решетки растворителя (первый компонент). Образование такого типа растворов наиболее характерно для сплавов переходных металлов с неметаллами — водородом, углеродом, кислородом или азотом. Обычно атомы металла образуют простую шаровую упаковку, соответствующую решетке гранецентрированного куба или гексагональной, а атомы неметалла располагаются беспорядочно или упорядоченным образом по октаэдрическим или тетраэдрическим междоузлиям решетки. Главными условиями, определяющими возможность образования фазы внедрения, являются отношение атомных радиусов металла и неметалла и концентрация последнего. Образование фазы внедрения по геометрическим соображениям может протекать беспрепятственно, если размер атома неметалла меньше или равен размеру междоузлия. Практически образование фаз внедрения наблюдается в тех случаях, когда отношение радиуса атома металла к радиусу атома неметалла больше, чем 1,70.

В системе Fe—C образование стабильных фаз внедрения наблюдается лишь в очень ограниченной области составов. Тем не менее аустенит, раствор углерода в γ-железе, является первой из обнаруженных фаз внедрения. Рассмотрим некоторые термодинамические свойства этой системы*.

Активность углерода, растворенного в железе, обычно определяется путем изучения равновесий с участием газовой фазы. Наиболее удобны для экспериментального исследования реакции

$$C\ (\text{в тв. растворе}) + 2H_2\ (г) = CH_4\ (г);$$

$$C\ (\text{в тв. растворе}) + CO_2\ (г) = 2CO\ (г).$$

Константы равновесия, соответственно, равны:

$$K_1 = p_{CH_4}/p^2_{H_2}a_C; \tag{53}$$

$$K_2 = p^2_{CO}/p_{CO_2}a_C, \tag{54}$$

где p_{CH_4}, p_{H_2}, p_{CO} и p_{CO_2} — парциальные давления соответствующих газов при равновесии; a_C — активность углерода. При равновесии с чистым графитом ($a_C = 1$)

$$K_1 = p^\circ_{CH_4}/(p^\circ_{H_2})^2; \tag{55}$$

$$K_2 = (p^\circ_{CO})^2/p^\circ_{CO_2}. \tag{56}$$

С помощью уравнений (53) и (54) или (55) и (56) может быть рассчитана активность углерода в твердом растворе. В данном случае активность углерода определена по отношению к графиту, выбранному в качестве стандартного состояния. Коэффициент активности равен:

$$\gamma_C = \frac{a_C}{x_C} = \frac{p_{CH_4}(p^\circ_{H_2})^2}{p^2_{H_2}p^\circ_{CH_4}x_C} = \frac{p^2_{CO}p^\circ_{CO_2}}{p_{CO_2}(p^\circ_{CO})^2x_C}.$$

Зависимость активности углерода в аустените от состава приведена на рис. 42. В системе наблюдаются значительные положительные отклонения от идеального поведения. Например, при 1073 К активность $a_C = 1$ при $x_C = 0,04$. Из рис. 42 также видно, что с ростом температуры активность углерода при его постоянном содержании в сплаве уменьшается. Следовательно, в соответствии с уравнением

$$\frac{d \ln a_i}{dT} = -\frac{\Delta \bar{H}_i}{RT^2},$$

* См.: Могутнов Б. М., Томилин И. А., Шварцман Л. А. Термодинамика железо-углеродистых сплавов. — М.: Металлургия, 1972. — 328 с. Общие вопросы, касающиеся структуры и свойств фаз внедрения, рассматриваются в монографии: Андриевский Р. А., Уманский Я. С. Фазы внедрения. — М.: Наука, 1977. — 240 с.

растворение графита в аустените сопровождается положительным тепловым эффектом. Величина $\Delta\bar{H}_C$ равна 40,25 кДж/моль и в реализуемом интервале составов не зависит от содержания углерода. В данном случае положительное значение $\Delta\bar{H}_C$ не является указанием на слабость химического взаимодействия между углеродом и железом, так как $\Delta\bar{H}_C$ по своему физическому смыслу представляет собой изменение энтальпии при переносе 1 моля углерода из графита в аустенит, что связано с затратой большой энергии на разрушение кристаллической решетки графита.

Развитые М. И. Темкиным и Л. А. Шварцманом представления, что атомы углерода в аустените могут размещаться лишь в ограниченном числе междоузлий, позволяют объяснить установленную концентрационную зависимость активности углерода. Внедрение атома углерода в междоузлие, находящееся в ближайшем соседстве с уже занятым, требует большей затраты энергии, чем внедрение в позицию, вокруг которой места свободны. Поэтому распределение атомов углерода в решетке аустенита не является совершенно беспорядочным. В достаточно разбавленном растворе энергетически менее выгодные позиции практически остаются незанятыми. Подсчитано, что отклонение от беспорядочности при размещении атомов углерода в решетке аустенита приводит к тому, что из всех имеющихся междоузлий может быть занята только 1/4. Таким образом, при образовании раствора углерода в γ-железе атомы углерода располагаются в энергетически равноценных или почти равноценных позициях на таких расстояниях друг от друга, при которых взаимодействие между ними мало. Следовательно, добавление в раствор каждого нового атома углерода приводит к одному и тому же изменению энергии системы независимо от концентрации. Это находится в соответствии с экспериментально наблюдаемым фактом независимости парциальной мольной энтальпии углерода от его концентрации в аустените.

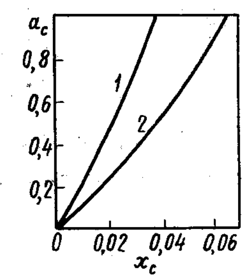


Рис. 42. Зависимость активности углерода в аустените от концентрации: *1* — при 1073 К, *2* — при 1273 К

Следует отметить, что заполнение лишь части межатомных промежутков является характерным для твердых растворов внедрения. В отдельных случаях при повышении концентрации твердого раствора решетка металла-растворителя испытывает полиморфное превращение («концентрационный полиморфизм»).

Твердые растворы внедрения при определенных составах способны к упорядочению при понижении температуры (упорядочивается размещение атомов внедрения по междоузлиям, возникает сверхструктура). Если при этом изменяются размеры или форма элементарной ячейки (например, Nb_4N_3, Ta_2H, Fe_2N), — превращение улавливается рентгенографическим методом. Существенно облегчает локализацию атомов внедрения в упорядоченных растворах внедрения применение электронографического и особенно нейтронографического методов.

К числу фаз со структурами внедрения относятся гидриды, нитриды, карбиды и некоторые низшие окислы переходных металлов. Материалы на основе этих фаз находят самое широкое применение в различных отраслях современной техники.

Для металлических систем более характерны твердые растворы замещения, которые образуются путем замены атомов растворителя в узлах кристаллической решетки атомами растворенного компонента. Тип структуры сохраняется и в этом случае, а параметры решетки меняются с изменением состава тем сильнее, чем больше различаются размеры атомов растворенного компонента и растворителя. Для первичных твердых растворов замещения характерны, в общем, более протяженные области гомогенности, чем для растворов внедрения. На предельную растворимость одного компонента в другом влияет ряд факторов.

Весьма существенным является размерный фактор. Согласно Юм-Розери, область твердых растворов будет сильно ограничена, если атомные диаметры компонентов отличаются более чем на 14—15%. Если же различие атомных диаметров не превышает 8%, то возможно образование непрерывного ряда твердых растворов. Анализ имеющегося экспериментального материала указывает на очень приближенный характер этих зависимостей. Известны 104 двойные металлические системы, в которых с достаточной достоверностью установлено наличие неограниченной растворимости в твердом состоянии. Из этого числа в 28 системах отношение атомных диаметров компонентов выше 1,08. Так, например, в системе Cr—Ti это отношение равно 1,15, Ti—Sc 1,14, Ni—Au 1,155 и т. д.

Юм-Розери предложил судить об атомном диаметре по межатомному расстоянию в решетке чистого компонента. Следует, однако, иметь в виду, что межатомные расстояния зависят от характера и энергии межатомного взаимодействия и в решетке твердого раствора могут отличаться от расстояния в кристалле чистого компонента.

Далее, упругая энергия искажения, приводящая к нестабильности решетки твердого раствора и его распаду на две фазы, зависит не только от атомных диаметров, но и от упругих свойств компонентов. Никель, железо и другие металлы, имеющие высокие модули упругости и низкие сжимаемости, образуют непрерывные твердые растворы с другими компонентами, если различие в атомных диаметрах не превышает 8...10%. Для обладающих высокой сжимаемостью селена и теллура наблюдается неограниченная растворимость в твердом состоянии при отношении атомных диаметров, равном 1,23.

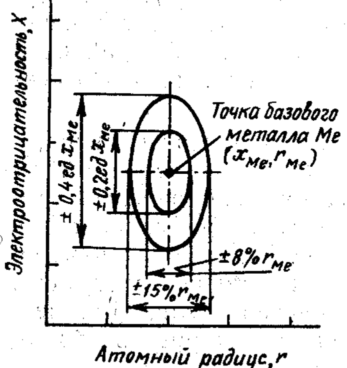


Рис. 43. Схема построения эллипсов Даркена — Гурри для оценки растворимости в твердом состоянии

Наличие напряжений в кристалле повышает энергию раствора по сравнению с энергией смеси чистых компонентов. Вместе с тем, возможен и противоположный случай — экзотермическое взаимодействие между атомами компонентов, понижающее энергию системы. Если энергия взаимодействия не слишком велика, то это оказывает стабилизирующее действие на твердый раствор, не уменьшая взаимной растворимости компонентов. Энергия взаимодействия определяется химической природой образующих сплав металлов. Таким образом, помимо размерного фактора, на взаимную растворимость оказывает влияние химический фактор. Даркен и Гурри для количественной оценки этого фактора предложили использовать разность электроотрицательностей. Графическое построение, позволяющее одновременно учитывать размерный и химический факторы, приведено на рис. 43. Центром эллипсов с координатами r и X является точка, отвечающая рассматриваемому (базовому) металлу. В пределах малого эллипса ($r = \pm 8\%$, $X = \pm 0,2$ ед.) располагаются точки элементов, способных образовывать неограниченные твердые растворы. Между малым и большим ($r = \pm 15\%$, $X = \pm 0,4$ ед.) эллипсами располагаются точки элементов, способных образовывать ограниченные твердые растворы значительной протяженности (более 5 ат.%). Выбор пороговых значений r связан с указанными выше правилами для размерного фактора. Выбор пороговых значений для X ($\pm 0,2$ и $\pm 0,4$ ед.) должным образом не обосновывается. Достоверность предсказания величин областей растворимости ($\geqslant 5$ ат.%) с помощью эллипсов Даркена и Гурри не превышает 75%.

Если размерный и химический факторы благоприятны, то может образоваться непрерывный ряд твердых растворов замещения во всем интервале составов при условии, что кристаллические структуры чистых компонентов принадлежат к одному и тому же типу (например, системы Cu—Ni, Ag—Au). Если кристаллические структуры различны, то даже при прочих благоприятных условиях происходит разрыв растворимости, связанный с переходом от фазы с одной структурой к фазе с другой структурой. Примером может служить система Fe—Ni. Между 1183 K и 1673 K для железа и никеля стабильной кристаллической формой является гранецентрированная кубическая. В этом интервале температур элементы образуют непрерывный ряд твердых растворов. Ниже 1183 K железо имеет объемноцентрированную кубическую решетку, в то время как никель сохраняет прежнюю кристаллическую решетку. В системе возникает разрыв растворимости, так как не может быть осуществлен постепенный переход от одной кристаллической формы к другой. Аналогичное явление наблюдается в системе железо — кобальт.

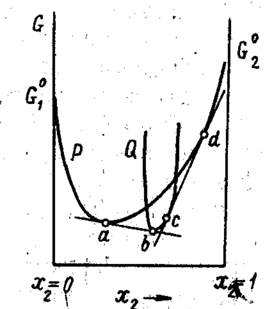


Рис. 44. Зависимость областей существования твердых растворов от стабильности промежуточной фазы

Имеются, однако, определенные типы кристаллических структур, между которыми осуществляется постепенный переход. Например, показана возможность непрерывного перехода между кубической и тетрагональной структурами.

Если компоненты раствора существенно различаются по химической природе, а энергия взаимодействия между ними велика, то появляется тенденция к образованию промежуточных соединений. Образование таких соединений с собственной структурой, отличной от структур компонентов, несовместимо с неограниченной взаимной растворимостью. Ширина областей гомогенности первичных твердых растворов зависит от стабильности промежуточной фазы (рис. 44). Предположим, что график зависимости энергии Гиббса твердого раствора от состава представляет собой кривую P с минимумом. Энергия Гиббса промежуточной фазы представлена на рис. 44 кривой Q. Общие касательные к этим кривым ab и cd определят двухфазные области. Граница области существования первичного твердого раствора второго компонента в первом определяется абсциссой точки a, граница существования первичного твердого раствора пер-

вого компонента во втором определяется абсциссой точки d. Чем стабильнее промежуточная фаза (ниже кривая Q), тем левее сдвигается точка касания a и, соответственно, правее смещается точка d. Все это ведет к уменьшению областей первичных твердых растворов.

При обсуждении влияния размерных факторов на взаимную растворимость компонентов уже говорилось о деформационном искажении кристаллической решетки, обусловленном различием в размерах атомов растворителя и растворенного вещества. Это ведет к росту энтальпии системы и при преобладающем влиянии этого фактора процесс образования твердого раствора должен быть эндотермическим. При значительном деформационном эффекте $(\Delta H \gg 0)$ в твердых растворах замещения предельная концентрация растворенного вещества будет невелика. С другой стороны, перекрывание электронных орбиталей компонентов при образовании сплава приводит к возникновению химических связей между ними, что связано с уменьшением энтальпии. В результате суммарное изменение энтальпии при образовании твердых растворов может быть как положительным, так и отрицательным. При $\Delta H > 0$ (преобладание деформационного эффекта над химическим) возможность образования твердых растворов, естественно, будет определяться соотношением между ΔH и $T\Delta S$. Вблизи чистых компонентов кривая интегральной мольной энтропии смешения характеризуется большой крутизной $(\Delta S > 0)$, так как $\Delta \overline{S}_1 \to +\infty$ при $x_1 \to 0$ и $\Delta \overline{S}_2 \to +\infty$ при $x_2 \to 0$. Соответственно, при $x_2 \to 0$ $(\partial \Delta S / \partial x_2)_{p,T} = \Delta \overline{S}_2 - \Delta \overline{S}_1 = +\infty$, а при $x_2 \to 1$ $(\partial \Delta S / \partial x_2)_{p,T} = -\infty$. Следовательно, в крайних точках кривой $\Delta S = f(x_2)$ углы наклона касательной равны $\pm 90°$. Кривая касается оси ординат и ординаты $x_2 = 1$.

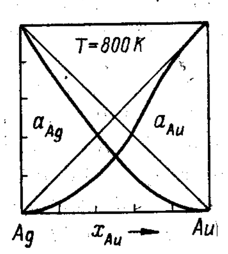
Теоретически должна быть область составов, при которой $T\Delta S > \Delta H$ независимо от абсолютной величины ΔH, однако при значительном деформационном эффекте, неблагоприятном размерном факторе эта предельная концентрация твердого раствора будет очень малой.

Представление энтальпии образования твердого раствора в виде алгебраической суммы двух отдельных вкладов, естественно, весьма условно.

Висмут и сурьма при обычном давлении обладают неограниченной взаимной растворимостью в твердом и жидком состояниях. Эту систему можно рассматривать как модельную в теории металлических растворов, поскольку она образована из компонентов с одинаковым типом кристаллической решетки, которые являются электронными аналогами, имеют одинаковую величину электроотрицательности, но от-

личаются радиусами и массой атомов. Можно было бы ожидать, что деформация кристаллической решетки при сплавообразовании приведет к отклонению термодинамических свойств твердых сплавов этой системы от идеального поведения, однако этого не наблюдается. Теплоты образования твердых сплавов системы Bi—Sb близки к нулю, положительные отклонения теплоемкости от аддитивных значений не превышают 1%.

Неограниченные твердые растворы образуются также в системах Cu—Au, Ag—Au, Mg—Cd. Изотермы активности компонентов в этих системах (рис. 45) характеризуются умеренными, преимущественно отрицательными, отклонениями от идеального поведения.



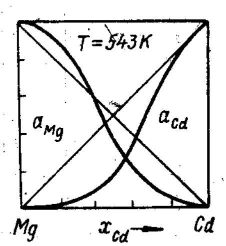


Рис. 45. Изотермы активности компонентов в системах с неограниченными твердыми растворами

Для твердых растворов замещения большой интерес представляет явление упорядочения. Оно впервые обнаружено Н. С. Курнаковым с сотрудниками в системе Cu—Au, затем Г. Г. Уразовым в системе Mg—Cd. Это явление представляет собой переход от хаотического при высоких температурах расположения атомов золота и меди по узлам кристаллической решетки к упорядоченному расположению при более низких температурах. Сущность явления заключается в преимущественном расположении атомов одного сорта в определенной части узлов, правильно чередующихся в кристалле. Кристаллическая решетка упорядоченного бинарного сплава содержит две вложенные друг в друга подрешетки, в одной из которых полностью или хотя бы преимущественно располагаются атомы одного сорта, а в другой подрешетке — атомы другого сорта. При упорядоченном распределении атомов по узлам кристаллической решетки на рентгенограмме помимо структурных линий, которые характерны для разупорядоченного раствора, появляются дополнительные сверхструктурные линии из-за неодинакового отражения рентгеновских лучей от плоскостей в кристалле, в узлах которого находятся атомы разных сортов. На осно-

вании измерения интенсивностей сверхструктурных линий можно оценить степень упорядочения.

При нагреве сверхструктура (упорядоченное состояние) исчезает более или менее резко при определенной температуре. Переход от упорядоченного состояния к неупорядоченному сказывается на механических свойствах сплава. Твердость, предел прочности, предел упругости обычно больше для упорядоченной фазы, чем для неупорядоченной. Наиболее низкое удельное электросопротивление наблюдается в системе Cu—Au при составах, соответствующих упорядочивающимся сплавам.

Упорядоченное расположение атомов в кристалле при низких температурах является энергетически более выгодным. На это указывают и энтальпии образования упорядочивающихся сплавов (рис. 46).

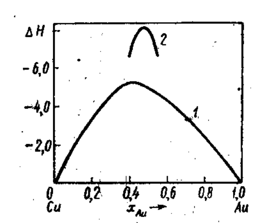


Рис. 46. Энтальпия образования твердых растворов системы Cu—Au: *1* — неупорядоченный раствор, 720 К; *2* — упорядоченный раствор, 653 К

Исчезновение сверхструктуры выше температуры разупорядочения при нагреве в какой-то мере напоминает исчезновение кристаллической решетки при плавлении. Кристаллическая решетка не разрушается полностью в процессе плавления и, равным образом, полностью не исчезает и упорядоченность. Для разрушения упорядоченной структуры должна быть затрачена энергия, как и для плавления кристалла. Однако исчезновение упорядоченной структуры в точке разупорядочения не сопровождается изотермическим поглощением тепла аналогично теплоте плавления. Это поглощение тепла происходит в интервале температур ниже температуры разупорядочения и проявляется в характерном увеличении теплоемкости в этом интервале. Так, например, для β-латуни (CuZn) теплоемкость при температурах ниже разупорядочения в два раза больше теплоемкости, ожидаемой по закону Дюлонга и Пти. В связи с изложенным следует напомнить понятия о фазовых переходах первого и второго рода.

При рассмотрении общих условий равновесия подчеркивалось, что каждая из фаз в системе характеризуется своей поверхностью энергии Гиббса. Линии пересечения этих поверхностей представляют собой линии фазовых равновесий. Переход вещества из одной фазы в другую сопровождается фазовым превращением. Согласно Эренфесту порядок фазового превращения определяется порядком тех производных энергии Гиббса, которые испытывают в точке перехода конечное изменение. Фазовые переходы первого рода характеризуются наличием скрытой теплоты перехода (плавления, сублимации, полиморфного превращения), равной $T\Delta S$, и конечной разностью объемов, т. е. производные энергии Гиббса прерывны:

$$\Delta S = -\left[\left(\frac{\partial G^{\mathrm{I}}}{\partial T}\right)_{p,\,x_2} - \left(\frac{\partial G^{\mathrm{II}}}{\partial T}\right)_{p,\,x_2}\right] \neq 0;$$

$$\Delta V = \left(\frac{\partial G^{\mathrm{I}}}{\partial p}\right)_{T,\,x_2} - \left(\frac{\partial G^{\mathrm{II}}}{\partial p}\right)_{T,\,x_2} \neq 0.$$

Эренфест отнес к фазовым превращениям второго рода такие, при которых G и ее первые производные по T и p непрерывны, а вторые частные производные имеют разрыв. Это означает, что в точке фазового превращения энтропии обеих фаз равны

$$\left(\frac{\partial G^{\mathrm{I}}}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial G^{\mathrm{II}}}{\partial T}\right)_p,$$

а теплоемкость

$$C_p = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p$$

испытывает скачок, равный $\Delta C_p = C_p{}^{\mathrm{I}} - C_p{}^{\mathrm{II}}$.

К фазовым переходам второго рода относятся многие превращения в твердых телах, в частности, связанные с упорядочением в твердых растворах, образованием интерметаллических соединений из твердых растворов.

При переходе второго рода мольные объемы фаз равны

$$\left(\frac{\partial G^{\mathrm{I}}}{\partial p}\right)_T = V^{\mathrm{I}} = \left(\frac{\partial G^{\mathrm{II}}}{\partial p}\right)_T = V^{\mathrm{II}}.$$

Коэффициенты изотермического сжатия β и объемного расширения α прерывны:

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = -\frac{1}{V}\,\frac{\partial V}{\partial p};$$

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p\,\partial T}\right) = \frac{1}{V}\,\frac{\partial V}{\partial p}.$$

Изменение термодинамических функций при фазовом переходе второго рода является характеристикой процесса упорядочения в твердых растворах. Следует отметить, что хотя изменения теплоемкости при фазовом переходе второго рода очень специфичны, на основании только калориметрических измерений иногда затруднительно отнести наблюдаемое превращение к переходу первого или второго рода. Упорядочение в твердых растворах может быть фазовым переходом либо первого, либо второго рода.

Количественной характеристикой упорядоченности является степень дальнего порядка. Если мы будем рассматривать кристаллическую решетку бинарной системы $A—B$ как состоящую из двух подрешеток и обозначим: $P_A^{(1)}$ — вероятность нахождения атома A в первой подрешетке; ν — доля узлов, относящихся к первой подрешетке, то степень дальнего порядка η можно выразить следующим образом:

$$\eta = \frac{P_A^{(1)} - x_A}{1 - \nu}.$$

В полностью неупорядоченном сплаве узлы решетки неразличимы и вероятность обнаружить в каком-либо из них атом A равна мольной доле компонента A в сплаве, т. е. x_A. Тогда $P_A^{(1)} = x_A$ и $\eta = 0$. В полностью упорядоченном сплаве $x_A = \nu$ и $P_A^{(1)} = 1$. Тогда $\eta = \frac{1 - x_A}{1 - \nu} = 1$. При частичном упорядочении $0 < \eta < 1$.

Полностью упорядоченное состояние может быть только, если отношение чисел атомов двух видов (в данном случае атомов A и атомов B) выражается отношением малых целых чисел. Соответствующая мольная доля компонента иногда называется «концентрацией порядка» ($x_A = \nu$). Избыток одного из двух компонентов должен приводить к отклонению от полностью упорядоченного состояния, степень дальнего порядка будет меньше единицы. Таким образом, степень дальнего порядка зависит от состава. Как уже отмечалось, упорядочение изменяется с изменением температуры и исчезает при высоких температурах. Температура, при которой степень дальнего порядка становится равной нулю, представляет собой температуру разупорядочения (или температуру упорядочения, критическую температуру упорядочения). Температура разупорядочения зависит от состава и давления.

Если упорядочение является фазовым переходом первого рода, степень дальнего порядка в точке фазового перехода изменяется скачком от $\eta = 0$ до некоторого конечного значения. Если изменение η от $\eta = 0$ до $\eta = \eta_{max}$ происходит непрерывно, то упорядочение будет фазовым переходом второго рода.

ЛИТЕРАТУРА

Вагнер К. Термодинамика сплавов. — М.: Металлургиздат, 1957. — 177 с.

Ламсден Дж. Термодинамика сплавов. — М.: Металлургиздат, 1959.—440 с.

Свелин Р. А. Термодинамика твердого состояния. — М.: Металлургия, 1968.—314 с.

Сирота Н. Н. Физико-химическая природа фаз переменного состава. — Минск: Наука и техника, 1970.—242 с.

Могутнов Б. М., Томилин И. А., Шварцман Л. А. Термодинамика железо-углеродистых сплавов. — М.: Металлургия, 1972.—328 с.

Воздвиженский В. М. Прогноз двойных диаграмм состояния. — М.: Металлургия, 1975.—223 с.

Герасимов Я. И., Гейдерих В. А. Термодинамика растворов. — М.: изд. Моск. ун-та, 1980. — 181 с.

Глазов В. М., Павлова Л. М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. — М.: Металлургия, 1981.—336 с.

Аббасов А. С. Термодинамические свойства некоторых полупроводниковых веществ. — Баку: Элм, 1981. — 87 с.

Кубашевский О., Олкокк С. Б. Металлургическая термохимия. — М.: Металлургия, 1982.—390 с.

Резницкий Л. А. Калориметрия твердого тела. — М.: изд. Моск. ун-та, 1981.—184 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава 1. **Фазовые равновесия в конденсированных системах** . . . 3

§ 1. Равновесия в однокомпонентных системах 3

§ 2. Диаграммы энергия Гиббса — состав для двухкомпонентных систем 6

§ 3. Изменение энергии Гиббса при образовании двухкомпонентных конденсированных систем 15

§ 4. Уравнение кривой ликвидуса для идеальных растворов . 18

§ 5. Расчет фазовых диаграмм по термодинамическим данным 22

§ 6. Аналитическое представление исходных термодинамических данных 26

§ 7. Расчет термодинамических характеристик жидкого сплава на основании фазовой диаграммы 30

§ 8. Двухфазные равновесия жидкость — жидкость 36

Глава 2. **Термодинамические свойства твердых фаз** 41

§ 9. Методы экспериментального исследования термодинамических свойств твердых сплавов 41

§ 10. Термодинамические свойства интерметаллических соединений 62

§ 11. Термодинамические свойства твердых растворов . . . 72

Литература 83